

**Generierung und Reaktionen
von Sauerstoff-Yliden**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS KUND
aus Essen

Bochum 1988

Gedächtnis und Bekehrung
von Samuel von Vollen

DISSERTATION

an der Universität zu Köln
der Philosophischen Fakultät
für die Erlangung des Grades
des Doktors der Philosophie

Digitized by the Internet Archive
in 2026

verfasst von
KLAUS KUND
aus Bonn

Generierung und Reaktionen von Sauerstoff-Yliden

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
KLAUS KUND
aus Essen

Bochum 1988

Berichterstatter:
Mitberichterstatter:
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. W. Kirmse
Prof. Dr. W. R. Roth
28. Januar 1988

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit von Januar 1985 bis August 1987 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Verzeichnis der

Verzeichnisse des

Seite

1. Einführung

1

2. Aufbau und Organisation

2

3. Aufgaben und Verantwortlichkeiten

3

3.1. Aufgaben und Verantwortlichkeiten des Leitenden

3

3.1.1. Leitender

3

3.1.2. Mitarbeiter

3

3.1.3. Ausschüsse und Arbeitsgruppen

3

3.2. Zielvorgabe

3

3.2.1. Zielvorgabe

3

3.2.2. Zielvorgabe

3

3.2.3. Zielvorgabe

3

3.2.4. Zielvorgabe

3

3.2.5. Zielvorgabe

3

3.2.6. Zielvorgabe

3

3.2.7. Zielvorgabe

3

3.2.8. Zielvorgabe

3

3.2.9. Zielvorgabe

3

3.2.10. Zielvorgabe

3

3.2.11. Zielvorgabe

3

3.2.12. Zielvorgabe

3

3.2.13. Zielvorgabe

3

3.2.14. Zielvorgabe

3

3.2.15. Zielvorgabe

3

3.2.16. Zielvorgabe

3

3.2.17. Zielvorgabe

3

3.2.18. Zielvorgabe

3

3.2.19. Zielvorgabe

3

für meine Eltern
und Sabine

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Reaktionen und Ergebnisse	4
3.1. 2-Benzylloxymethylphenylcarben (<u>10</u>)	4
3.1.1. Synthesen	5
3.1.2. Reaktionen	7
3.1.3. Diskussion der Ergebnisse	12
3.2. 2-Allyloxymethylphenylcarben (<u>45</u>)	17
3.2.1. Synthesen	17
3.2.2. Zersetzungsreaktionen	18
3.2.3. Diskussion der Ergebnisse	21
3.3. 2-Hydroxymethylphenylcarben (<u>71</u>)	24
3.3.1. Synthesen	24
3.3.2. Umsetzungen	26
3.3.3. Diskussion der Ergebnisse	30
3.4. 2-[2-Methoxyethyl]phenylcarben (<u>101</u>)	34
3.4.1. Synthesen	34
3.4.2. Zersetzungsreaktionen	38
3.4.3. Diskussion der Ergebnisse	42
3.5. 2-[2-Ethoxyethyl]phenylcarben (<u>134</u>)	45
3.5.1. Synthesen	45
3.5.2. Zersetzungsreaktionen	46
3.5.3. Diskussion der Ergebnisse	50
3.6. 2-[2-Benzylloxyethyl]phenylcarben (<u>166</u>)	52
3.6.1. Synthesen	52
3.6.2. Zersetzungsreaktionen	54

	Seite
3.6.3. Diskussion der Ergebnisse	58
3.6.4. Zersetzung von Phenyl Diazomethan (<u>162</u>) in 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (<u>86</u>)	60
3.7. 2-[2-Hydroxyethyl]phenylcarben (<u>196</u>)	63
3.7.1. Synthesen	63
3.7.2. Zersetzungsreaktionen	65
3.7.3. Diskussion der Ergebnisse	75
3.8. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]phenylcarben (<u>212</u>)	83
3.8.1. Synthesen	83
3.8.2. Reaktionen	85
3.8.3. Diskussion der Ergebnisse	89
3.9. 2-Hydroxymethyldiphenylcarben (<u>237</u>)	91
3.9.1. Synthesen	91
3.9.2. Reaktionen	93
3.9.3. Diskussion der Ergebnisse	96
4. Zusammenfassung	99

EXPERIMENTELLER TEIL

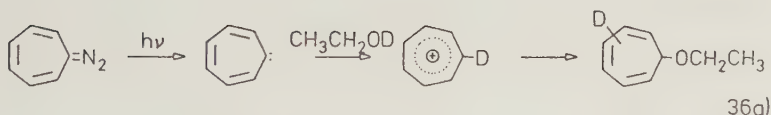
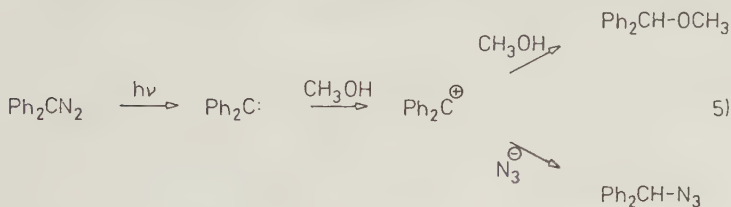
5. Allgemeines	102
5.1. Geräte und Betriebsbedingungen	102
5.2. Allgemeine Versuchsvorschriften	106
6. Versuchsbeschreibungen	110
6.1. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.	110
6.2. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.	132
6.3. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.	144
6.4. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.	154

6.5.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.	180
6.6.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.6.	194
6.7.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.7.	213
6.8.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.8.	229
6.9.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.9.	248
7.	Literaturverzeichnis	263

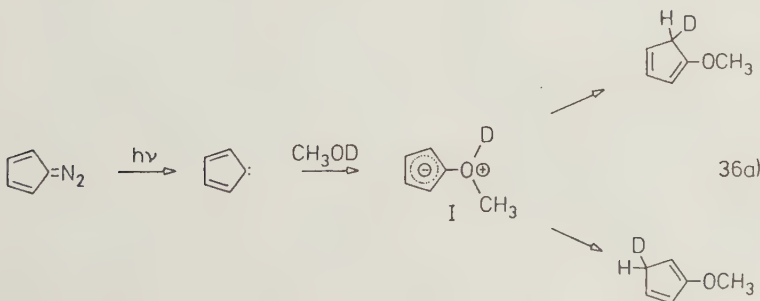


1. Einleitung

Aufgrund der Elektronenkonfiguration der Singulett-Carbene¹⁾, d.h. wegen der Kombination einer Elektronenlücke wie bei Carbokationen²⁾ mit einem freien Elektronenpaar wie bei Carbanionen³⁾, sind sowohl elektrophile als auch nucleophile Reaktionen möglich. Der elektrophile bzw. nucleophile Charakter des jeweiligen Carbens wird stark von der Molekülstruktur^{4)36a)} und den vorhandenen Substituenten beeinflusst. Diphenylcarben⁵⁾ und Cycloheptatrienyliden^{36a)} reagieren mit Alkoholen nucleophil unter Protonierung zum Diphenylmethylation bzw. zum Tropyliumion.



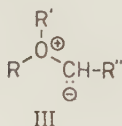
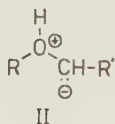
Cyclopentadienyliden^{36a)} liefert dagegen durch elektrophilen Angriff auf Methanol ein Oxonium-Ylid der Struktur I, aus dem 1- und 2-Methoxycyclopentadien hervorgehen.



Die elektrophile Addition von Carbenen an das freie Elektronenpaar eines Heteroatoms unter Ausbildung des entsprechenden Onium-Ylids war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen⁶⁾.

Findet man jedoch stabile Nitronium-⁷⁾, Phosphonium-⁸⁾ oder Sulfonyl-⁹⁾, so handelt es sich bei den aus einer Reaktion des Carbens mit Alkoholen, Ethern oder Acetalen resultierenden Oxonium-Yliden um sehr reaktive Spezies.

Dialkyloxonium-Ylide II bilden häufig durch Protonenübertragung den entsprechenden Ether¹⁰⁾. Trialkyloxonium-Ylide III können in protischen Medien zum Trialkyloxoniumion protoniert werden¹¹⁾ oder in einer [1,2]-sigmatropen Alkylwanderung abreagieren. Eine solche Stevens-Umlagerung wurde für die Reaktion von Carbenen mit offenkettigen¹²⁾³³⁾ und cyclischen Ethern¹³⁾, sowie Acetalen¹⁴⁾¹¹⁹⁾¹²⁰⁾ vielfach formuliert.



2. Aufgabenstellung

Durch Addition eines Carbens am Sauerstoffatom einer Ether- oder Alkoholfunktion sollten Oxonium-Ylide generiert und deren Reaktionsverhalten untersucht werden.

Es sollten intramolekulare (Angriff eines Arylcarbens auf die ortho-Seitenkette des gleichen Moleküls) und intermolekulare (Angriff des Carbens auf ein Lösungsmittelmolekül) Reaktionen untersucht und verglichen werden.

Durch Wahl geeigneter Substituenten, z.B. bei einer Stevens-Umlagerung besonders gut wandernder Gruppen, sollte eine rasche und einheitliche Umsetzung der intermediär erzeugten Oxonium-Ylide erreicht werden. Andere Wege zu den so gebildeten Produkten sollten möglichst ausgeschlossen sein.

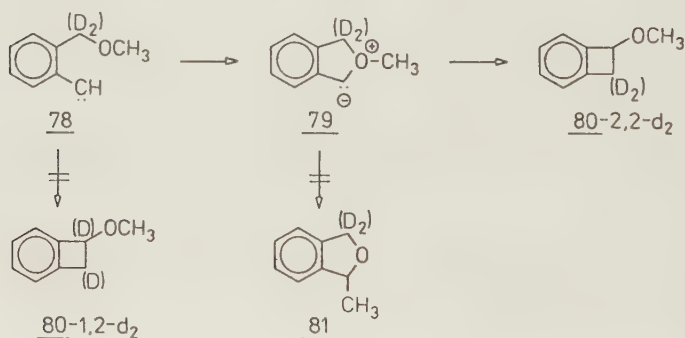
Konnte diese Bedingung nicht erfüllt werden, wie z.B. in protischen Lösungsmitteln, so sollte der Anteil des Oxonium-Ylids an der Produktbildung durch Vergleich der Reaktion des Carbens über das Oxonium-Ylid mit der Reaktion des entsprechenden Carbokations über das Oxonium-Ion ermittelt werden.

Weiterhin sollte der Einfluß stabilisierender Substituenten, der Ringgröße, sowie sterischer Faktoren auf die Bildungstendenz cyclischer Oxonium-Ionen untersucht werden.

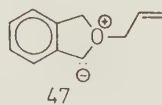
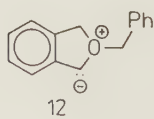
3. Reaktionen und Ergebnisse

3.1. 2-Benzylloxymethylphenylcarben (10)

In der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁵⁾ wurden die Reaktionen des 2-Methoxymethylphenylcarbena (78) untersucht. Durch Deuteriummarkierung wurde gezeigt, daß aus dem intermediär gebildeten Oxonium-Ylid 79 ausschließlich das Benzylwanderungsprodukt entsteht. Eine Stevens-Umlagerung mit Wanderung der Methylgruppe zu 81 wurde nicht beobachtet. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß 80 aus 79 und nicht durch eine direkte C-H-Insertion aus 78 gebildet wird.

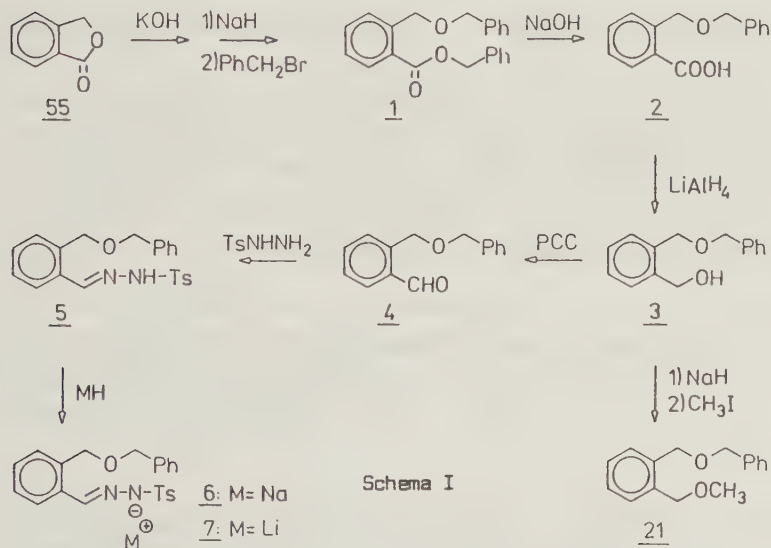


Die Anwesenheit einer gut wandernden Benzyl- bzw. Allylgruppe¹⁶⁾ in den Yliden 12 und 47 sollte die Stevens-Umlagerung zu Dihydroisobenzofuranen begünstigen. Solche Produkte können ausschließlich aus den Yliden und nicht aus anderen Intermediaten hervorgehen.

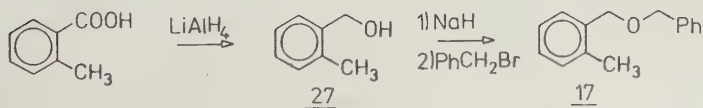


3.1.1. Synthesen

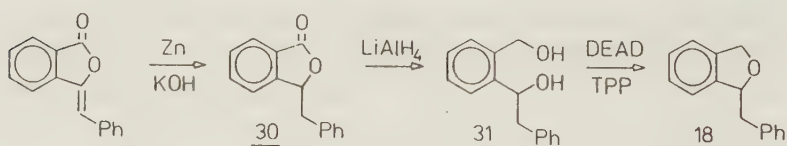
Phthalid (55) wurde nach der Verseifung mit Kaliumhydroxid¹⁷⁾ in einer Williamson-Reaktion in den Benzylether 1 überführt. Hydrolyse von 1 und anschließende Reduktion der Säure 2 mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte den Alkohol 3. Durch Oxidation von 3 mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) und Umsetzung des Aldehyds 4 mit Tosylhydrazid konnte das Tosylhydrazon 5 dargestellt werden, dessen Deprotonierung mit Natrium- bzw. Lithiumhydrid das Natriumsalz 6 bzw. das Lithiumsalz 7 ergab. Den Methylether 21 konnte man durch eine Williamson-Synthese aus Alkohol 3 gewinnen.



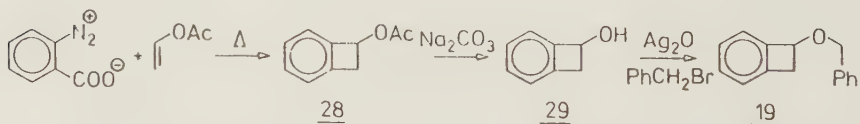
Einige Reaktionsprodukte von 6 bzw. 7 wurden wie folgt dargestellt: Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 2-Methylbenzoesäure¹⁸⁾ und anschließende Veretherung mit Benzylbromid führte zu Benzyl-2-tolyloxyether (17)¹⁹⁾.



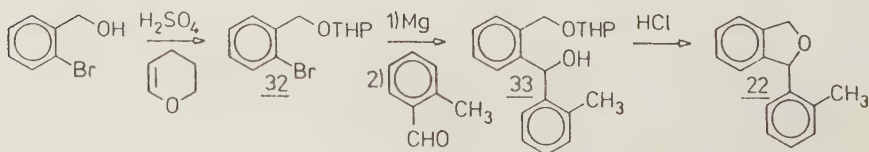
Benzalphthalid wurde zunächst mit Zink und Kaliumhydroxid zu Benzylphthalid (30)²⁰⁾ reduziert, welches dann mit Lithiumaluminiumhydrid das Diol 31^{20b)} ergab. Die Cyclisierung von 31 zu 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (18) gelang mit Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphin²¹⁾, während Dehydratisierungsversuche mit 50%-iger²²⁾ bzw. 85%-iger Phosphorsäure²³⁾, mit festem Phosphorpentoxid oder mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider fehlschlagen.



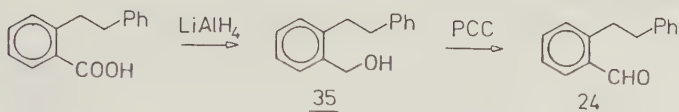
Die [2+2]-Cycloaddition von Benzin²⁴⁾ mit Vinylacetat lieferte 1-Acetoxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (28)²⁵⁾, welches mit Natriumcarbonatlösung zum Alkohol 29 verseift wurde²⁵⁾²⁶⁾. Durch die Umsetzung mit Silber-I-oxid⁴³⁾ und Benzylbromid erhielt man schließlich 1-Benzyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (19).



Die Synthese von 1-[2-Tolyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (22) erfolgte ausgehend von 2-Brombenzylalkohol, der in den Tetrahydropyranylether überführt²⁷⁾ und anschließend in einer Grignard-Reaktion mit 2-Methylbenzaldehyd (34) zum Alkohol 33 umgesetzt wurde. Die Abspaltung der Schutzgruppe und Dehydratisierung zum Ether 22 erreichte man mit konzentrierter Salzsäure.



Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 2-[2-Phenylethyl]benzoesäure^(20c)23) und Oxidation des so erhaltenen Alkohols 35 mit Pyridiniumchlorochromat führte zu 2-[2-Phenylethyl]benzaldehyd (24)^(20c)28).



3.1.2. Reaktionen

Das Tosylhydrazonnatriumsalz 6 wurde in Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) und N,N-Dimethylformamid (DMF) belichtet. Die Gesamtausbeute an GC-flüchtigen Substanzen war sehr gering. Eine HPLC-Analyse erbrachte keine zusätzlichen Produkte in signifikanten Mengen. Photolyse in Gegenwart von Natriumhydrid führte fast ausschließlich zur Reduktion. Die Ausbeute war aufgrund der Trübung der Reaktionslösung noch geringer. Erst der Übergang vom Natriumsalz 6 zum Lithiumsalz 7 zeigte eine leichte Ausbeutensteigerung.

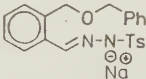
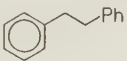
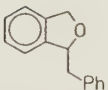
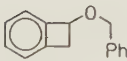
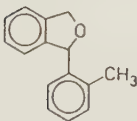
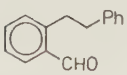
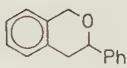
6-Phenyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (20) konnte mittels HPLC aus der Reaktionslösung abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. 17, 18 und 21 wurden mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert, deren Darstellung in 3.1.1. beschrieben ist.

Tabelle I:

Tabelle I:						
						Ausbeute
<u>6</u> : hν, Diglyme	0,6	70,0	25,3	4,1	3,8	
hν, DMF	1,0	80,7	18,3	-	13,2	
hν, DMF, NaH	94,6	2,4	3,0	-	2,8	
<u>7</u> : hν, Diglyme	-	75,9	22,2	1,9	23,9	
hν, DMF	2,6	80,2	17,2	-	22,1	

Die lösungsmittelfreie Thermolyse von 6 wies einen bedeutenden Anteil an Folgeprodukten auf. 19, 22 und 24 wurden durch GC-Vergleich mit authentischen Proben (3.1.1.) zugeordnet.

Tabelle II:

	$\longrightarrow$	$\Delta, 280^{\circ}\text{C}$
	<u>23</u>	17,9
	?	5,1
	<u>18</u>	21,0
	<u>19</u>	0,3
	<u>22</u>	1,4
	<u>24</u>	10,8
	?	1,5
	<u>20</u>	42,2
Ausbeute		40,0

Zum Vergleich wurden die Verbindungen 18 und 24 einer Flow-Pyrolyse unterworfen. Unter diesen Bedingungen waren für die Zersetzung von 18 und 24 erheblich höhere Temperaturen erforderlich, als sie bei der Thermolyse von 6 auftraten. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in den Tabellen III und IV dargestellt.

Tabelle III:

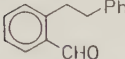
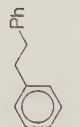
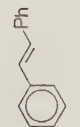
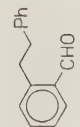
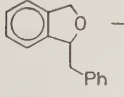
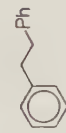
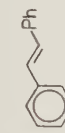
Tabelle III:						
	$\xrightarrow{\Delta}$				Ausbeute	
		<u>23</u>	?	<u>25</u>	<u>24</u>	
550°C		6,3	-	2,4	91,3	92,9
600°C		7,1	0,8	4,4	87,7	92,1
650°C		15,2	2,5	4,1	78,2	72,0

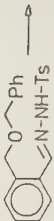
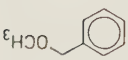
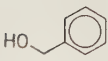
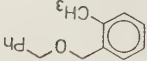
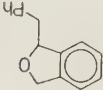
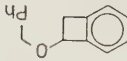
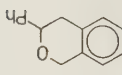
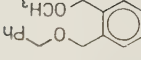
Tabelle IV:

Tabelle IV:						
	$\xrightarrow{\Delta}$					
		<u>23</u>	?	<u>25</u>	<u>18</u>	Ausbeute
450°C		1,2	-	-	98,8	68,0
500°C		1,3	-	0,6	98,1	63,6
550°C		7,4	-	3,5	89,1	56,5
600°C		28,9	7,3	4,5	59,3	50,8
650°C		29,0	5,3	7,9	57,8	45,8

Die angegebenen Ausbeuten umfassen alle GC-flüchtigen Substanzen, einschließlich nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 18 oder 24. Die mit steigender Temperatur sinkende Ausbeute ging mit einem verstärkten Auftreten von Polymeren, nicht verdampfbaren und unlöslichen Verbindungen im Thermolyserrohr einher.

Das Tosylhydrazon 5 wurde in 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung direkt und mit Zusatz unterschiedlicher Mengen an Benzophenon als Sensibilisator belichtet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle V zu entnehmen.

Tabelle V:

										
0,2M CH ₃ ONa/CH ₃ OH										
hν, 0,00M Sens.	(19,5)	(3,0)	22,5	1,7	2,4	8,0	0,9	4,1	60,4	74,1
0,05M Sens.	(4,1)	(4,1)	8,2	2,2	8,9	1,3	-	19,9	59,5	26,7
0,10M Sens.	(2,8)	(2,6)	5,4	2,9	9,4	1,8	-	23,1	57,4	21,8
0,15M Sens.	(1,9)	(1,7)	3,6	-	16,6	-	-	23,2	56,6	21,6
				?						Ausbeute
	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>		<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	

Die relativen Ausbeuten sind in Molprozent angegeben. Die aufgeführte Gesamtausbeute (GC mit innerem Standard) bezieht sich auf die jeweils eingesetzte Menge des Tosylhydrazons 5.

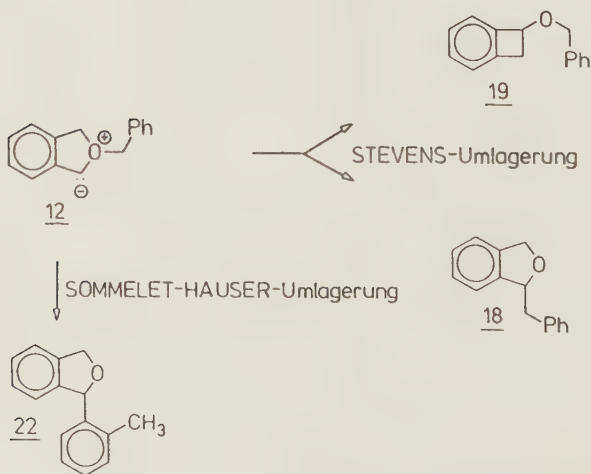
Da die Verbindungen 14, 15 und 16 Spaltprodukte darstellen und je 1 Molekül 16 und 1 Molekül 14 oder 15 aus der Zersetzung von 1 Molekül 5 resultieren, wurden nur die unter 16 angegebenen Werte bei der Berechnung relativer Ausbeuten berücksichtigt. Die zugehörigen Benzylgruppen erscheinen als 14 bzw. 15 (Werte in Klammern).

3.1.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Photolysen der Tosylhydrazonsalze 6 und 7 in aprotischen Lösungsmitteln deuten auf eine sehr effektive Bildung des Oxonium-Ylids 12 aus dem nach der einleitenden Bamford-Stevens-Reaktion³¹⁾ bei der Zersetzung der Diazoverbindung 8 auftretenden Carben 10. Der hohe Anteil an 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (18), das durch eine Stevens-Umlagerung aus 12 resultiert, zeigt dies deutlich. Die einzige Reaktion, welche in nennenswertem Umfang konkurrieren kann, ist die direkte Insertion des Carbens 10 in eine benzyllische C-H-Bindung unter Ausbildung des 6-Ringethers 20.

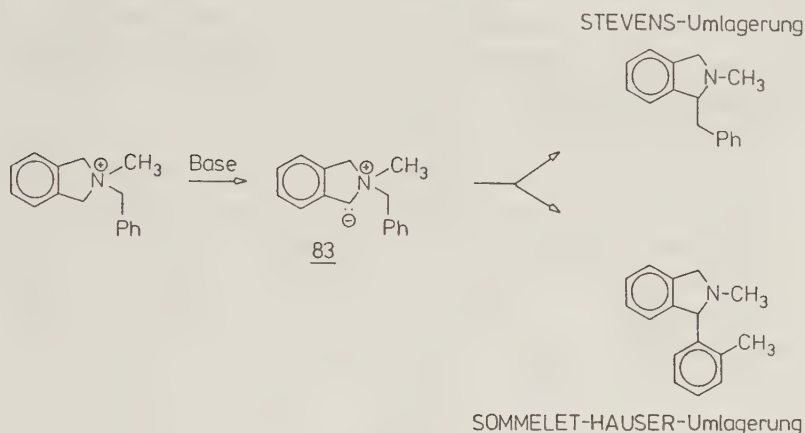
5- und 6-gliedrige Ringe werden bei der intramolekularen C-H-Insertion von Arylcarbenen häufig bevorzugt gebildet²⁹⁾.

Bei der lösungsmittelfreien Thermolyse von 6 treten mit 19 und 22 zwei weitere Produkte auf, die ebenfalls auf eine Reaktion des Ylids 12 zurückzuführen sind. 19 kann durch eine Stevens-Umlagerung des zweiten Benzylrestes entstehen und 22 stellt das Produkt einer Sommelet-Hauser-Umlagerung dar.



Die Konkurrenz zwischen den beiden Reaktionstypen wurde bisher nur an Stickstoff-Vliden untersucht^{16a,d,e)30)}.

G.Wittig^{30a)} konnte durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die Reaktion des Stickstoff-Vlids 83 so steuern, daß er entweder ausschließlich Stevens-Umlagerung oder nur Sommelet-Hauser-Umlagerung erhielt.



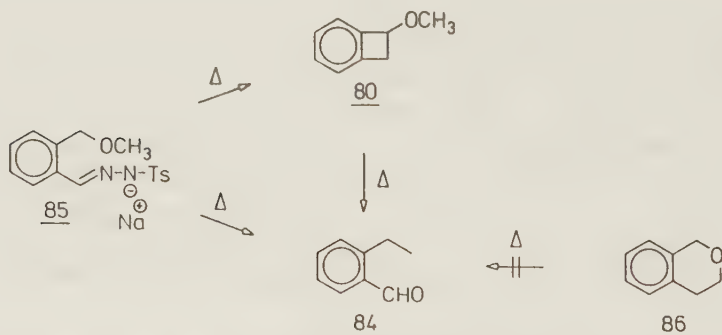
Er fand eine drastische Temperaturabhängigkeit. Bei hoher Temperatur überwog die Stevens-Umlagerung und bei niedriger Temperatur die Sommelet-Hauser-Umlagerung.

Im Gegensatz dazu zeigt das Oxonium-Vlid 12 die Sommelet-Hauser-Umlagerung nicht (Tabelle I) oder nur in geringen Anteilen (Tabelle II). Die höhere Energie (schlechtere Ladungsstabilisierung) des Oxonium-Vlids läßt kleinere Aktivierungsbarrieren aller Folgereaktionen erwarten. Dies begünstigt die Stevens-Umlagerung stärker als die (vorwiegend entropie-kontrollierte) Sommelet-Hauser-Umlagerung. Die leichtere Bildung von 18 gegenüber 19 ist auf die größere Ringspannung in 19 zurückzuführen³²⁾.

Die thermische Zersetzung des Natriumsalzes 6 liefert in nicht unerheblichem Maße den Aldehyd 24 und Bibenzyl (23). Wie Vergleichspyrolysen zeigten, wird 23 sowohl aus 24 als auch aus 18 gebildet. Die Spaltung von 18 zu 23 setzt bei tieferen Temperaturen ein und

erfolgt unter gleichen Reaktionsbedingungen leichter als die Spaltung von 24. Eine Umwandlung von 18 in 24 tritt nicht ein.

24 entspricht dem bei der Thermolyse von 2-Methoxymethylbenzaldehyd-tosylhydrazonnatriumsalz (85)¹⁵⁾ gefundenen 2-Ethylbenzaldehyd (84). 84 bildete sich, zumindest teilweise, aus 1-Methoxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (80). Der Anteil von 84 bei der direkten Pyrolyse von 80 war jedoch geringer als bei der Zersetzung des Tosylhydrazonnatriumsalzes, was auf die Beteiligung einer weiteren Vorstufe außer 80 schließen läßt. Die thermische Zersetzung von 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) erbrachte kein 84¹⁵⁾.

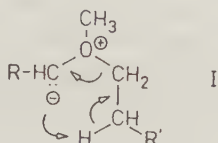


Überträgt man diese Ergebnisse auf das hier betrachtete System, so erhält man mehrere mögliche Vorstufen für die Bildung von 24. Die Thermolyse von 19 zu 24 entspräche dem Übergang von 80 zu 84 und ist somit durchaus plausibel. Die Bildung von 24 aus 20 oder direkt aus Carben 10 ist nicht sehr wahrscheinlich, da die Reaktion von 20 zu 24 der Umsetzung von 86 zu 84 entsprechen würde, und das Carben 10 auch bei den Photolysen durchlaufen wird, 24 jedoch nur bei der Pyrolyse von 6 auftritt. Die Herkunft von 24 kann hier nicht zweifelsfrei geklärt werden.

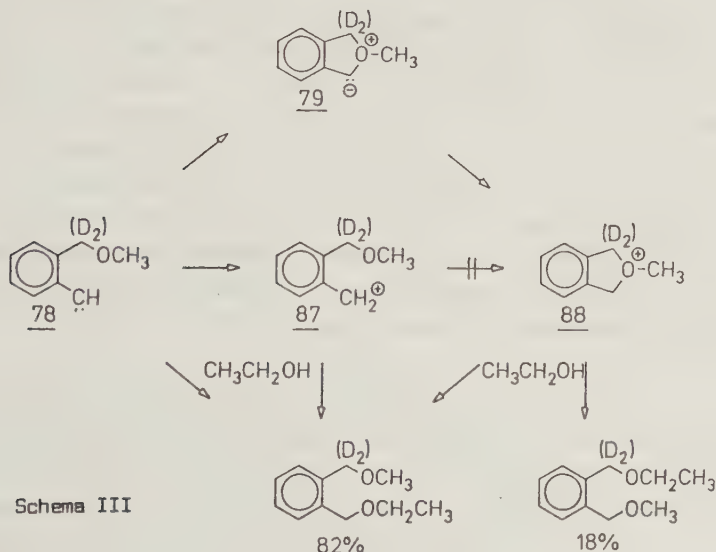
Die Übrigen, bei den Photolysen der Tosylhydrazonsalze 6 und 7 gebildeten Produkte sind auf die Reaktion eines der auftretenden Intermediate mit dem Lösungsmittel zurückzuführen.

Der Diether 21 entsteht bei der Reaktion in Diglyme durch Übertragung einer Methoxygruppe auf das Carben 10. Die Spaltung von Ethern

durch Carbene wurde in der Literatur³³⁾ über ein Vlid des Typs I beschrieben.



Die Bildung von 21 in Methanol kann direkt aus dem Carben 10³⁴⁾ oder aus einer der kationischen Zwischenstufen, Diazoniumion 9, Carbeniumion 11 oder Oxoniumion 13 erfolgen, die ihrerseits aus einer Protonierung der Diazoverbindung 8³⁵⁾, des Carbens 10⁵⁾³⁶⁾ oder des Oxonium-Vlids 12¹⁵⁾ hervorgehen können. Für die Photolyse des Tosylhydrazon-natriumsalzes 85 in Ethanol wurde durch Markierungsversuche eine 36,4%-ige Beteiligung des durch Protonierung des Vlids 79 gebildeten Oxoniumions 89 an der Dietherbildung nachgewiesen. Weiterhin wurde gezeigt, daß das Oxoniumion 89 nicht aus dem Carbeniumion 87, sondern nur aus Vlid 79 resultiert.



Dieses unterschiedliche Cyclisierungsverhalten von Phenylcarbenen und Benzylkationen ist auf die beim Kation bedeutend größere Rotationsbarriere zurückzuführen³⁷⁾ und soll zu einem späteren Zeitpunkt noch ausführlicher diskutiert werden (Abschnitt 3.3.3.).

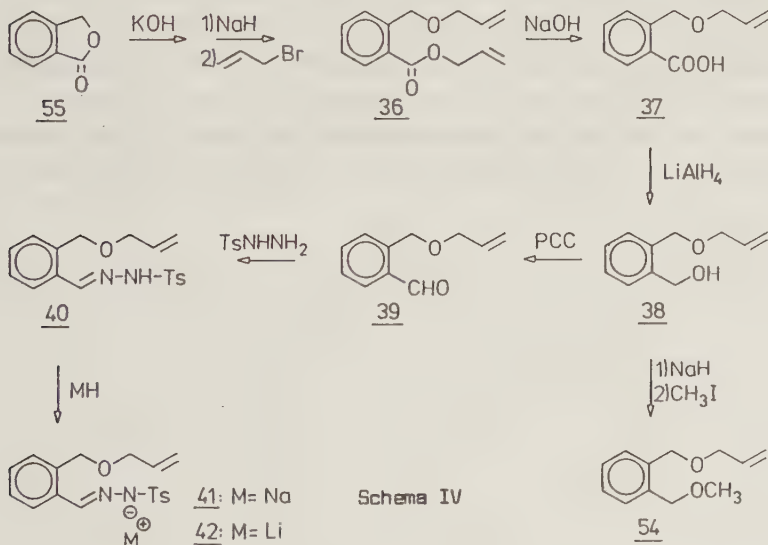
Die bei der Reaktion in Methanol auftretenden Verbindungen 14, 15 und 16, die durch eine Spaltung des Oxoniumions 13 mittels Methanol bzw. in Spuren vorhandenen Wassers gebildet werden³⁸⁾, gehen also aus der Protonierung des Ylids 12 hervor. Zusammen mit 18 und 19 aus der Stevens-Umlagerung und ohne den Anteil an der Dietherbildung mit einzubeziehen, lassen sich so bei der Reaktion in Methanol mindestens 31,4% der Produkte auf das Oxonium-Ylid 12 zurückführen.

Das bei fast allen Photolysen in wechselnden Anteilen auftretende Reduktionsprodukt 17 geht vermutlich aus dem Triplettcarben hervor. Die direkte Belichtung der Diazoverbindung 8 produziert zunächst das Carben 10 im Singulett-Zustand. Singulett-10 kann durch Intersystem Crossing in den Triplett-Zustand übergehen, welcher sich durch 2-fache Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel stabilisiert³⁹⁾. Hierfür spricht der mit zunehmender Sensibilisatorkonzentration größer werdende Anteil an 17 bei der sensibilisierten Photolyse des Tosylhydrazons 5 in methanolischer Natriummethanolatlösung. Die Bestrahlung des Tosylhydrazons 5 in Gegenwart von Benzophenon, einem gebräuchlichen Sensibilisator^{29a)40)}, führt dazu, daß sich ein Teil des Carbens 10 bereits bei der Generierung im Triplett-Zustand befindet und dadurch die Triplettprodukte vermehrt werden. Es tritt eine Konkurrenz zwischen direkter und sensibilisierter Reaktion auf. Die Zunahme von 20 bei Benzophenon-Sensibilisierung läßt vermuten, daß dieses Produkt auch durch intramolekulare Wasserstoffabstraktion und Radikal-Rekombination entstehen kann.

3.2. 2-Allyloxymethylphenylcarben (45)

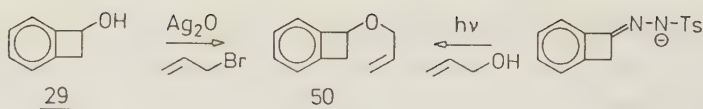
3.2.1. Synthesen

Ausgehend von Phthalid (55) wurde über den Ester 36 die Säure 37 dargestellt, aus der man durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid den Alkohol 38 erhielt. Oxidation von 38 mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) lieferte den Aldehyd 39, aus dem nach den üblichen Methoden das Tosylhydrazon 40, sowie seine Salze 41 und 42 zugänglich waren. Alkohol 38 wurde weiterhin in einer Williamson-Synthese in den Methylether 54 überführt.



Reaktion von 2-Methylbenzylalkohol (27) mit Natriumhydrid und Allylbromid lieferte 2-Methylbenzylallylether (49)⁴¹⁾.

2-Allyloxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (50) konnte durch Veretherung von 1,2-Dihydrobenzocyclobutenol (29) unter milden Bedingungen⁴³⁾ oder in besserer Ausbeute durch Photolyse von Benzocyclobutenontosylhydrazon⁴²⁾ in Allylalkohol gewonnen werden.

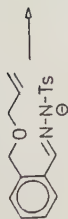


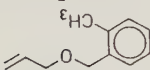
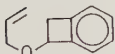
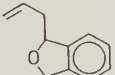
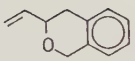
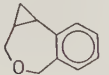
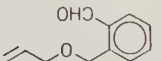
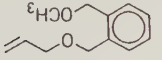
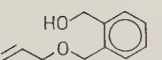
3.2.2. Zersetzungsreaktionen

Das Natriumsalz 41 und das Lithiumsalz 42 wurden in Diethylenglykoldimethylether und N,N-Dimethylformamid, das Tosylhydrazon 40 in 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI beschrieben. Bei der lösungsmittelfreien Pyrolyse von 41 entstehen 3 zusätzliche Produkte, die aber nicht weiter untersucht wurden.

1-Allyl-1,3-dihydroisobenzofuran (51), 6-Vinyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (52) und 3-Oxa-5,6-benzobicyclo[5.1.0]oktan (53) wurden mittels HPLC isoliert und spektroskopisch charakterisiert, die übrigen Produkte mit Hilfe von Vergleichssubstanzen (3.2.1.) identifiziert.

Tabelle VI:



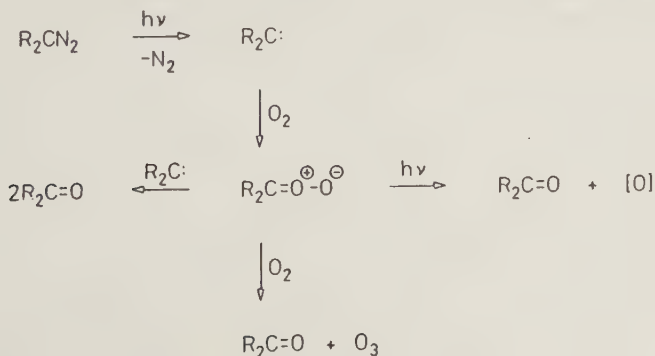
										Ausb.
	? <u>16</u>	? <u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	? <u>53</u>	<u>39</u>	<u>54</u>	<u>38</u>	
<u>41</u> : hv, Diglyme	-	-	2,3	69,3	19,0	-	1,3	1,8	2,7	50,9
hv, DMF	-	-	0,3	67,6	13,2	-	5,3	-	5,7	41,1
Δ , 280°C	8,3	2,4	-	12,4	34,5	17,0	3,6	-	-	32,0
<u>42</u> : hv, Diglyme	-	-	-	64,0	17,7	-	5,9	1,6	3,4	34,2
hv, DMF	-	-	0,6	69,4	13,7	-	3,6	-	6,1	33,6
<u>40</u> : hv, 0,2M CH ₃ OH/CH ₃ OH	-	-	2,0	6,0	3,8	-	3,1	63,0	2,1	79,0

3.2.3. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus Tabelle VI zu ersehen ist, geht der Hauptteil der Produkte bei der Belichtung der Tosylhydrazonsalze 41 und 42 aus einer Stevens-Umlagerung des Oxonium-Vlids 47 bzw. aus einer direkten Insertion des Carbens 45 in die allylische Methylengruppe unter Ausbildung von 52 hervor. 47 liefert hierbei durch Allylwanderung 1-Allyl-1,3-dihydroisobenzofuran (51) und durch Benzylwanderung das Benzocyclobutenderivat 50.

Ferner addiert sich das Carben an die Doppelbindung des Allylrestes und ergibt so 53. Die Carbenaddition an die Doppelbindung ungesättigter Ether wird in der Literatur sowohl für intermolekulare⁽⁴⁴⁾ als auch für intramolekulare Reaktionen^{(27b)(45)} beschrieben.

Bei allen hier betrachteten Reaktionen von 41 und 42 ist ein kleiner Anteil an 2-Allyloxymethylbenzaldehyd (39) zu beobachten. 39 dürfte aus der Oxidation des Carbens 45⁽⁴⁶⁾ oder der Diazoverbindung 43 resultieren, die, analog einer photosensibilisierten Oxidation⁽⁴⁷⁾, durch in der Lösung befindliche Sauerstoffspuren hervorgerufen wird. Für die Reaktion von Carbenen mit molekularem Sauerstoff wurde in der Literatur als Primärprodukt ein Carbonyloxid postuliert⁽⁴⁶⁾, welches mit einem Molekül Sauerstoff zu Ozon und der Carbonylverbindung^(46b), mit nicht umgesetztem Carben zu zwei Molekülen der Carbonylverbindung^(46a) oder photolytisch zur Carbonylverbindung und atomarem Sauerstoff⁽⁴⁸⁾ abreagieren kann. In einigen Fällen konnte das Carbonyloxid durch Matrixisolierung^{(47b)(49)} oder durch zeitaufgelöste Spektroskopie⁽⁵⁰⁾ direkt nachgewiesen werden.



Alle übrigen Verbindungen ergeben sich durch Reaktion einer der auftretenden Zwischenstufen mit dem Lösungsmittel.

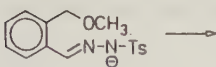
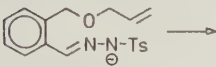
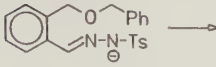
Wasserstoffabstraktion durch das Carben 45 liefert 2-Methylbenzylallylether (49). Reagiert das Carben mit Diglyme oder Methanol, so bildet sich der Methylether 54 ebenso wie beim nucleophilen Angriff des Methanols oder des in der Lösung vorhandenen Methanolats auf das Diazoniumion 44, das Carbeniumion 46 oder das Oxoniumion 48. Spaltung des Oxoniumions führt zu 1,3-Dihydroisobenzofuran (16).

Wasserspuren in den Lösungsmitteln können schließlich mit 44, 45, 46 oder 48 den Alkohol 38 ergeben, welcher in wechselnden Anteilen bei allen Photolysen nachzuweisen war.

Bei der lösungsmittelfreien Thermolyse des Natriumsalzes 41 traten zusätzliche Produkte auf, die vermutlich auf der thermischen Instabilität eines oder mehrerer Primärprodukte beruhen und aus diesen gebildet werden. Die Entstehung dieser Produkte wurde jedoch nicht näher untersucht.

Die Ergebnisse der Zersetzungsreaktionen von 41 und 42 zeigen eine starke Beteiligung des Oxonium-Ylids 47 an der Produktbildung. In Tabelle VII wird die Ylid-Bildung bei den Photolysen der 2-Allyloxy-methylbenzaldehydtosylhydrazonsalze 41 und 42 sowie der 2-Benzylloxy-methylbenzaldehydtosylhydrazonsalze 6 und 7 mit den Photolysen des 2-Methoxymethylbenzaldehydtosylhydrazonnatriumsalzes (85)¹⁵⁾ verglichen. Betrachtet wird jeweils die Reaktion in Diglyme und in Methanol. Alle Produkte, die zweifelsfrei aus der Ylid-Zwischenstufe abzuleiten sind, werden zusammengefaßt. Bei der Reaktion in Methanol blieb der Anteil des Oxonium-Ylids an der Methyletherbildung unberücksichtigt. Die angegebenen Werte stellen somit Minimalwerte dar.

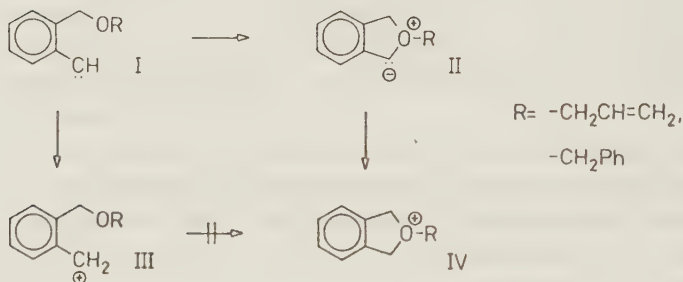
Tabelle VII:

	h ν Diglyme	h ν CH ₃ OH
 $\longrightarrow$	62,6 ^{a)}	18,1 ^{a)}
 $\longrightarrow$	70,2 ^{b)}	25,2 ^{b)}
 $\longrightarrow$	73,0 ^{c)}	31,4 ^{c)}
a) <u>16</u> + <u>80</u>	b) <u>16</u> + <u>50</u> + <u>51</u>	c) <u>16</u> + <u>18</u> + <u>19</u> + <u>22</u>

Durch die Erleichterung der Stevens-Umlagerung und damit der Weiterreaktion des intermediär gebildeten Oxonium-Vlids mittels gut wandernder Gruppen erhöht man also den Anteil des Oxonium-Vlids an der gesamten Produktbildung. Dies könnte auf eine reversible Bildung des Vlids hinweisen.

3.3. 2-Hydroxymethylphenylcarben (71)

Bisher wurde die Wechselwirkung eines Phenylcarbena bzw. Benzylkations mit dem in δ -Stellung befindlichen Sauerstoffatom einer Etherfunktion betrachtet.



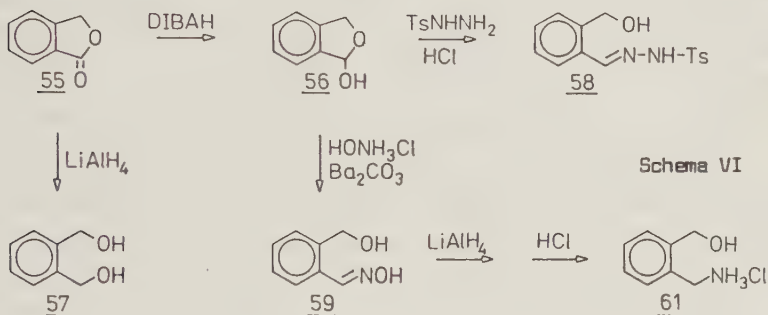
Die Bildung des Oxonium-Ylids II aus dem Carben I und die Protonierung von II zum Oxoniumion IV wurde beobachtet. Eine direkte Cyclisierung des Carbeniumions III zum Oxoniumion IV wurde nicht gefunden. Die intramolekulare Reaktion des Benzylkations III mit der ortho-Seitenkette kann somit für $\text{R} = \text{Alkyl}$ nicht mit dem intermolekularen Angriff des nucleophilen Lösungsmittels konkurrieren. Der Reaktionspartner war jedoch im intramolekularen Fall eine Etherfunktion und bei der intermolekularen Reaktion ein Alkohol. Das aus III gebildete Trialkyloxoniumion IV hätte sich erst durch einen Angriff des Lösungsmittels stabilisieren können.

Im folgenden System sollte durch Generierung des Phenylcarbena I bzw. des Benzylkations III mit $\text{R} = \text{H}$ ein direkter Vergleich der intra- und intermolekularen Reaktion mit O-H-Gruppen ermöglicht werden.

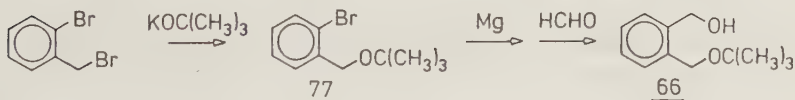
3.3.1. Synthesen

Reduktion von Phthalid (55) mit Diisobutylaluminiumhydrid bei -78°C lieferte ein Gemisch aus Halbacetal 56, Diol 57 und Ausgangsmaterial 55⁵¹⁾. Setzte man dieses Gemisch mit Tosylhydrazid in methanolischer Salzsäure um, so erhielt man das Tosylhydrazon 58. Mit Hydroxylamin-

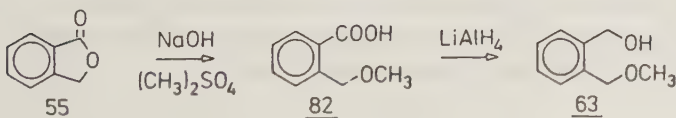
hydrochlorid und Bariumcarbonat bildete 56 das Oxim 59⁵²⁾, welches mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin 60 reduziert werden konnte. 60 wurde als Hydrochlorid 61⁵³⁾ gefällt und gereinigt. Reduzierte man Phthalid (55) mit Lithiumaluminiumhydrid, so entstand ausschließlich Diol 57⁵⁴⁾.



Behandelte man 2-Brombenzylbromid mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran, so konnte man 2-Brombenzyl-tert.-butylether (77)⁵⁵⁾ gewinnen, welcher in einer Grignard-Reaktion mit Formaldehyd 2-tert.-Butoxymethylbenzylalkohol (66)⁵⁵⁾ ergab.



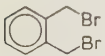
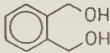
2-Methoxymethylbenzylalkohol (63) wurde wie in der vorangegangenen Diplomerbeit¹⁵⁾ durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion der Säure 82 dargestellt, welche mit Natronlauge und Dimethylsulfat aus 55 erhalten wurde⁵⁵⁾.



3.3.2. Umsetzungen

Käufliches α,α' -Dibrom-o-xylol (75) wurde in Natronlauge unterschiedlicher Konzentration, in 1,4-Dioxan-Wasser-Gemischen und in 1,4-Dioxan-Wasser-Gemischen unter Zusatz von Silber-I-tetrafluoroborat solvolysiert.

Tabelle VIII:

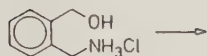
			
	<u>16</u>	<u>57</u>	Ausbeute
5N NaOH	100,0	-	57,8
2,5N NaOH	80,9	19,1	59,2
1N NaOH	73,8	26,2	62,2
0,2N NaOH	55,0	45,0	70,2
Dioxan:H ₂ O= 5:1	22,0	78,0	61,2
Dioxan:H ₂ O= 3:1	13,2	86,8	62,8
Dioxan:H ₂ O= 1:1	7,1	92,9	64,5
Dioxan:H ₂ O= 1:1, 1eq AgBF ₄	2,8	97,2	66,6
Dioxan:H ₂ O= 1:1, 2,5eq AgBF ₄	0,2	99,8	82,2

Bei den Solvolysen in Natronlauge wurden 10% 1,4-Dioxan als Lösungsmittel zugesetzt.

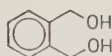
Unter reinen S_N2-Bedingungen (5N Natronlauge) bildete sich nur 1,3-Dihydroisobenzofuran (16). Unter S_N1-Bedingungen erhielt man fast ausschließlich Diol 57.

Die Desaminierung des Aminhydrochlorids 61 mit salpetriger Säure in Wasser erbrachte als Hauptprodukt wie erwartet das Diol 57. Zusätzlich wurde Phthalid (55) gefunden, dessen Anteil durch Reduzieren des Nitritüberschusses herabgesetzt werden konnte. 1,3-Dihydroisobenzofuran (16) konnte nicht nachgewiesen werden.

Tabelle IX:



55



57

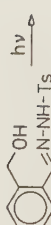
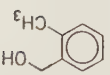
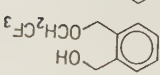
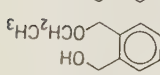
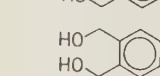
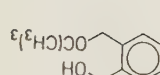
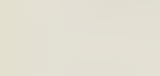
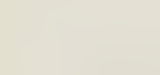
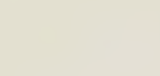
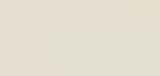
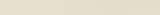
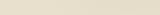
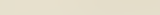
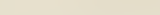
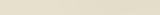
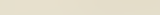
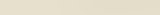
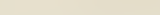
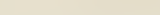
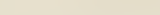
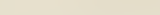
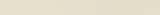
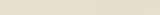
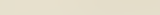
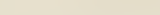
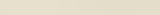
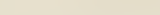
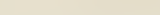
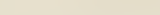
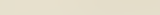
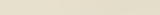
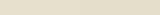
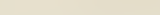
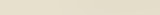
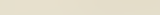
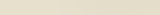
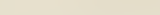
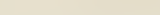
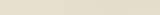
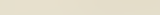
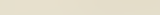
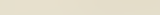
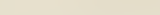
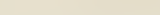
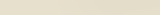
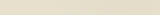
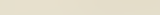
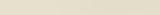
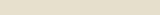
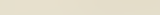
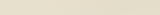
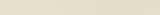
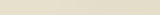
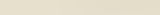
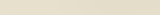
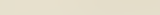
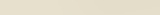
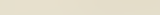
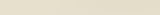
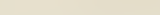
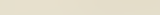
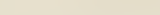
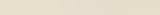
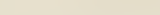
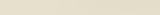
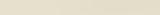
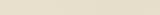
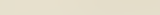
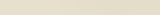
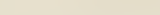
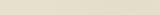
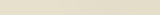
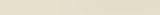
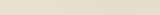
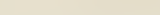
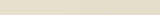
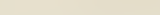
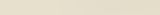
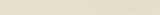
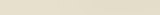
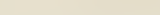
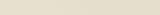
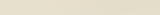
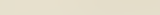
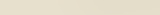
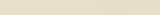
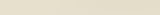
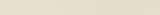
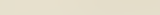
Ausbeute

HNO_2 : Amin= 4:1	13,4	86,6	42,8
HNO_2 : Amin= 2:1	8,1	91,9	45,3
HNO_2 : Amin= 1:1	2,0	98,0	48,4

Tosylhydrazon 58 wurde in 0,2M alkoholischen Alkoholatlösungen und 0,2M Natronlauge, sowie Gemischen aus 0,2M methanolischer Natrium-methanolatlösung und 0,2M Natronlauge belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle X zusammengestellt.

2-Trifluorethoxymethylbenzylalkohol (64) und 2-Ethoxymethylbenzyl-alkohol (65) wurden mittels HPLC aus den entsprechenden Photolyse-lösungen isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Alle wei-teren Produkte wurden mit Hilfe von Vergleichssubstanzen (3.3.1) identifiziert.

Tabelle X:

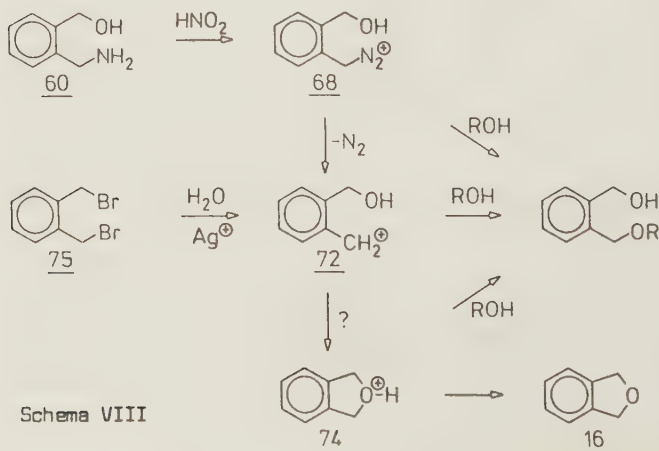
																																																																																																																																																																																								
---	--	---	--	---	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	---	--	--

3.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Acidität der Hydroxylfunktion nimmt beim Übergang von tert.-Butanol zu Ethanol, Methanol, Wasser und schließlich Trifluorethanol zu (tert.-Butanol: $pK_a = 19^{56}$; Ethanol: $pK_a = 18^{56}$; Methanol: $pK_a = 16^{56}$; Wasser: $pK_a = 15,74^{57}$; Trifluorethanol: $pK_a = 12,43^{58}$).

Mit steigender Acidität des Reaktionsmediums sollte ferner bei den Photolysen des Tosylhydrazons 58 der Anteil an Produkten wachsen, die aus einer der kationischen Zwischenstufen 68, 72 oder 74 hervorgehen. Die Kationen 68, 72 und 74 wiederum resultieren aus einer Protonierung der Diazoverbindung 67, des Carbens 71 oder des Oxonium-Ylids 73 bzw. aus dem Zerfall von 68 zu 72 oder der Cyclisierung von 72 zu 74. Die Desaminierung des Amins 60 mit salpetriger Säure und die Solvolyse des Dibromids 75 in Gegenwart von Silber-I-tetrafluoroborat, die über das Monobromid 76 abläuft, machen das Diazoniumion 68 bzw. das Carbeniumion 72 direkt zugänglich.

Die Reaktion von 68 oder 72 mit dem Lösungsmittel kann ausschließlich den entsprechenden Ether 63, 64, 65 oder 66 bzw. das Diol 57 hervorbringen. Da das Dialkyloxoniumion 74 neben der nucleophilen Reaktion auch zu 16 deprotoniert werden kann, wird aus dem Auftreten oder Fehlen von 16 bei der Desaminierung von 60 und der Solvolyse von 75 ersichtlich, ob 74 bei der Produktbildung beteiligt war und somit ob 74 durch Cyclisierung von 72 gebildet wird.



Schema VIII

Die in Tabelle IX dargestellten Ergebnisse zeigen, daß bei der Desaminierung von 60 kein 16 nachgewiesen werden konnte. Die Solvolyse des Dibromids 75 erbrachte zwar auch bei einem Überschuß an Silber-I-tetrafluoroborat noch Spuren von 16, diese dürften aber auf eine Restbeteiligung der S_N2 -Reaktion zurückzuführen sein, die, wie Tabelle VIII verdeutlicht, ausschließlich 16 liefert. Somit ist die direkte Bildung des Oxoniumions 74 aus Carbeniumion 72 auszuschließen.

Generiert man das Carben 71 in verschiedenen Alkoholen, so erhält man wechselnde Anteile an intra- und intermolekularer Reaktion. Der Produktanteil aus der Addition eines Lösungsmittelmoleküls geht von 97,5% im Falle des Trifluorethylethers 64 über 88,3% beim Diol 57, 56,9% beim Methylether 63 und 46,7% beim Ethylether 65 auf 26,1% im Falle des tert.-Butylethers 66 zurück. Dies stimmt gut mit Reaktivitätsuntersuchungen überein, die D.Bethell³⁴⁾⁵⁹⁾ und seine Mitarbeiter für die Reaktion von Carbenen mit verschiedenen Alkoholen anstellten.

Das Produkt der intramolekularen Reaktion nimmt beim Übergang vom Trifluorethanol zum tert.-Butanol zu. Der Anteil an 16 erhöht sich von 1,7% auf 64,6%. Das Verhältnis der intermolekularen zur intramolekularen Reaktion nimmt von 57,4:1 auf 0,4:1 ab (Tabelle X). Der acideste der Alkohole, Trifluorethanol, ist in der Lage, die Bildung des Ylids 73 durch nahezu vollständige Protonierung der Diazoverbindung 67 bzw. des Carbens 71 zu verhindern. So erfolgt die Produktbildung aus dem Diazoniumion 68 und dem Carbeniumion 72 und es wird fast kein 16 gefunden.

Auf der anderen Seite reicht die Acidität von tert.-Butanol offensichtlich nicht aus, um die Zwischenstufen 67 und 71 effektiv protonieren zu können. Man erhält einen hohen Anteil an 16, das aus dem Oxonium-Ylid 73 resultiert.

Vergleicht man den Anteil von 16 bei der Photolyse des Tosylhydrazons 58 in methanolischer Natriummethanolatlösung mit den in Tabelle VII angegebenen Werten für die Reaktionen der Tosylhydrazone 40 und 5, sowie des 2-Methoxymethylbenzaldehydtosylhydrazons¹⁵⁾, so erkennt man, daß die Cyclisierung des Carbens 71 zum Oxonium-Ylid effektiver verläuft als bei den Carbenen 78, 45 und 10.

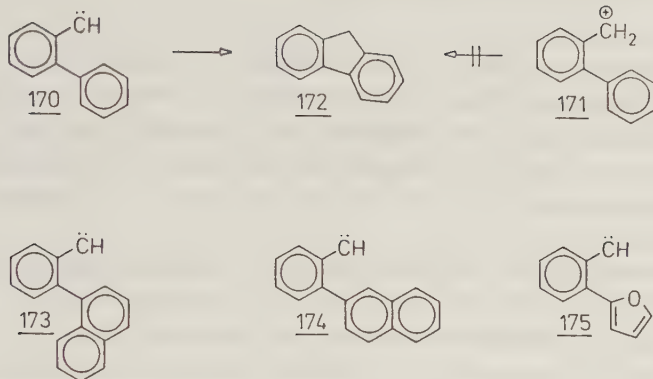
Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Aryl-⁶⁰⁾ bzw. Diarylcarbenen⁶¹⁾ mit Alkoholen liegen in der gleichen Größenordnung wie die für die Reaktion stabilisierter Kationen mit Wasser⁶²⁾ oder Ethanol⁶³⁾. Die unterschiedliche Cyclisierungstendenz der betrachteten Phenylcarbene 78, 45, 10 und 71 und der Benzylkationen 87, 46, 11 und 72 kann somit nicht aus einer höheren Affinität der Kationen zum alkoholischen Lösungsmittel abgeleitet werden. Dieses Argument käme bei 71 und 72 ohnehin nicht zum Tragen, da hier als Reaktionspartner intra- wie intermolekular eine Alkoholfunktion zur Verfügung steht.

Wie man sich anhand von Molekülmodellen leicht veranschaulichen kann, erfordert der intramolekulare nucleophile Angriff des Ether- bzw. Alkoholsauerstoffatoms eine Rotation des leeren p-Orbitals im Carben und im Kation. Ab initio MO-Berechnungen ergaben für das unsubstituierte Benzylkation eine Rotationsbarriere für die Drehung um die exocyclische C-C-Bindung, die um 34,2kcal/mol³⁷⁾ über der Rotationsbarriere für das Phenylcarben liegt. Semiempirische Methoden hatten eine Differenz von 18,7 bis 22,2kcal/mol geliefert⁶⁴⁾. Ab initio Berechnungen ergeben für das Allylkation⁶⁵⁾ eine Rotationsbarriere, die um 25,1 bis 29,3kcal/mol größer als die für das Vinylcarben⁶⁶⁾ ist.

Die berechneten Bindungslängen deuten auf einen hohen Doppelbindungscharakter der exocyclischen C-C-Bindung im Benzylkation hin. Die entsprechende Bindung im Phenylcarben entspricht eher einer Einfachbindung.

Die Ergebnisse der Berechnungen führen zu dem Schluß, daß die erheblich höhere Rotationsbarriere beim Benzylkation gegenüber dem Phenylcarben für das unterschiedliche Cyclisierungsverhalten der hier betrachteten Systeme verantwortlich ist.

Ähnliche Unterschiede fand E.Ritzer³⁷⁾⁶⁷⁾ bei den Reaktionen des 2-Phenyl-, 2-(1-Naphthyl)-, 2-(2-Naphthyl)- und 2-(2-Furyl)phenylcarbens und der entsprechenden Kationen.



Die Carbene 170, 173, 174 und 175 greifen den orthoständigen Aromaten elektrophil unter Bildung von Fluoren (172) und der analogen Verbindungen an. Die entsprechenden Kationen cyclisieren nicht, obwohl das unsubstituierte Benzylkation intermolekular durchaus mit Aromaten wie Benzol oder Furan reagiert⁶⁷⁾.

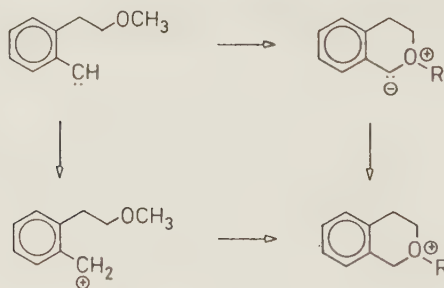
Neben 16 und den durch Reaktion mit den Lösungsmitteln entstandenen Ethern werden bei der Photolyse des Tosylhydrazons 58 in alkoholischen Alkoholatlösungen noch wechselnde kleine Anteile an Wasserstoffabstraktionsprodukt 27 und den Oxidationsprodukten 55 und 56 gefunden. Die Bildung von 55 kann entweder aus 56 oder direkt durch Reaktion des Carbens 71 mit Sauerstoff erfolgen. Die Oxidation von Aldehyden durch Luftsauerstoff ist bekannt⁶⁸⁾. W. Sander fand bei der Matrixphotolyse von Phenyl Diazomethan in Gegenwart von Sauerstoff neben Benzaldehyd auch Benzoesäure⁴⁸⁾, was einem Übergang von 71 zu 55 entsprechen würde.

55 wird ebenfalls bei der Desaminierung des Amins 60 mit salpetriger Säure gebildet. 55 resultiert hier vermutlich aus einer Oxidation des Diols 57 durch die salpetrige Säure. Die Reaktion primärer Alkohole mit salpetriger Säure zur entsprechenden Carbonsäure wird in der Literatur beschrieben⁶⁹⁾. Für die intermediäre Bildung von 16, welches dann zu 55 oxidiert würde, gibt es keinerlei Hinweise.

3.4. 2-[2-Methoxyethyl]phenylcarben (101)

Wie die bisherigen Systeme zeigten, können Benzylkationen aufgrund der hohen Rotationsbarriere um die exocyclische C-C-Bindung von ortho-ständigen Ether- oder Alkoholfunktionen nicht nucleophil unter Ausbildung eines 5-gliedrigen Ringes angegriffen werden. Phenylcarbene haben dagegen die Möglichkeit der Cyclisierung zu den entsprechenden Oxonium-Yliden.

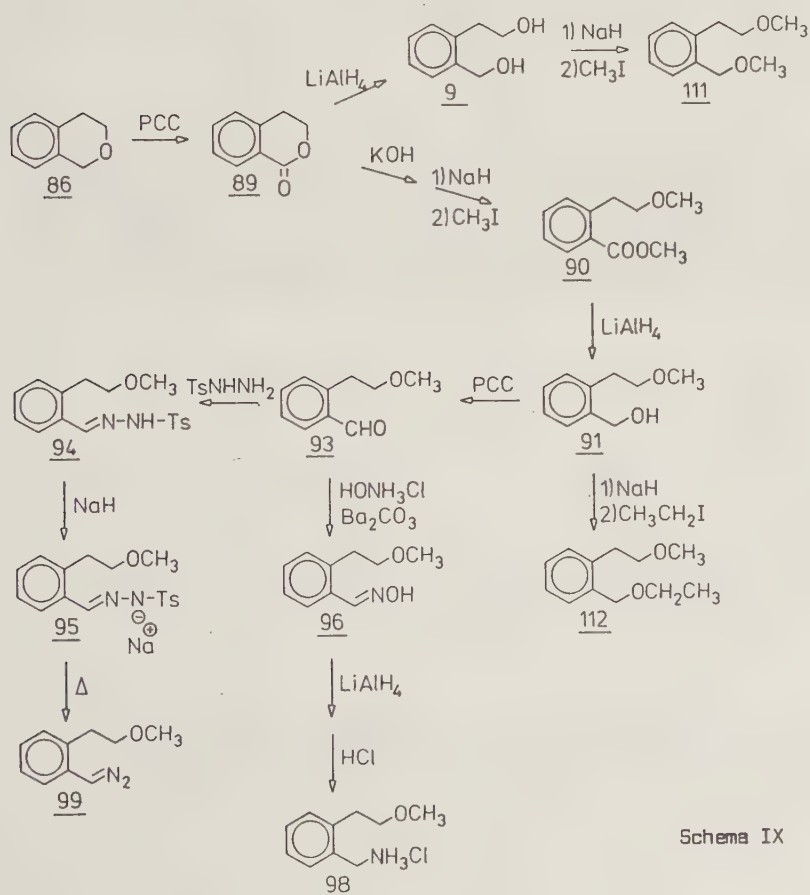
Im Folgenden sollen nun Molekülveränderungen vorgenommen werden, die den Einfluß stabilisierender Substituenten und sterischer Faktoren auf die Reaktion von Phenylcarbensen und Benzylkationen verdeutlichen. Der Übergang von Alkoxyethyl- zu Alkoxyethylverbindungen sollte es den Benzylkationen ermöglichen, zu den entsprechenden Oxoniumionen zu cyclisieren. Der nucleophile Angriff macht hier eine Drehung des kationischen Zentrums um die exocyclische C-C-Bindung nicht erforderlich. Bei der Reaktion wird ein 6-gliedriger Ring gebildet.



3.4.1. Synthesen

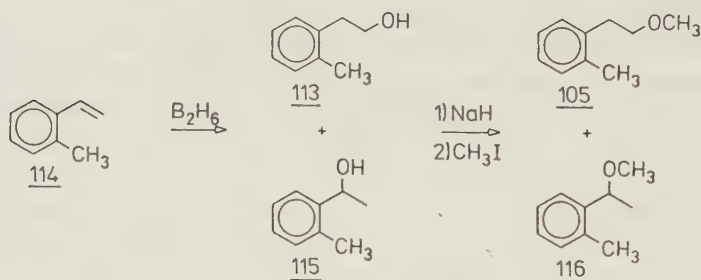
Oxidation von 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) mit Pyridinium-chlorochromat bei 80°C im Druckgefäß lieferte 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran-2-on (89)⁷⁰, welches mit Kaliumhydroxid verseift und dann mit Natriumhydrid und Methyljodid in den Ester 90⁷¹ überführt wurde. Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 90 ergab den Alkohol 91⁵⁵⁾⁷², aus dem man mit PCC den Aldehyd 93 darstellen konnte. Aus 93 erhielt man schließlich mit Tosylhydrazid das Tosylhydrazon 94,

aus dem durch Deprotonierung das Natriumsalz 95 resultierte. Die Diazoverbindung 99 wurde durch Thermolyse von 95 synthetisiert. Reduzierte man das Lacton 89 mit Lithiumaluminiumhydrid, so bildete sich das Diol 92⁷³⁾, welches in einer Williamson-Synthese den Dimethylether 111⁷⁴⁾ lieferte. Der Aldehyd 93 konnte mit Hydroxylaminhydrochlorid und Bariumcarbonat zum Oxim 96 und dieses mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin 97 umgesetzt werden. 97 wurde als Hydrochlorid gefällt und gereinigt. Den Ethylether 112 konnte man in einer Williamson-Reaktion aus Alkohol 91 gewinnen.

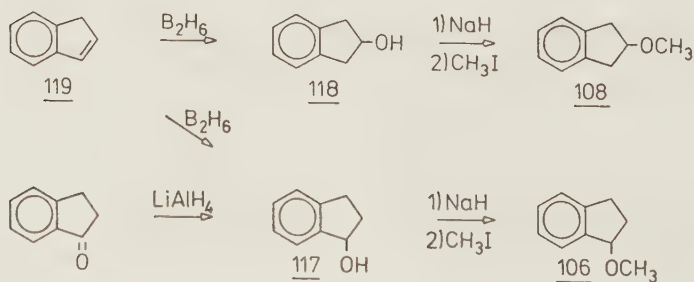


Scheme IX

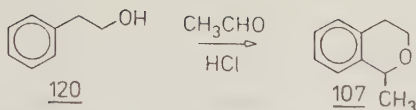
Hydroborierte man 2-Methylstyrol (114)⁷⁵⁾, so erhielt man ein Gemisch der Alkohole 113 und 115, welche mit Natriumhydrid und Methyljodid die Methylether 105⁷⁶⁾ und 116 lieferten. 105 konnte mittels HPLC gereinigt werden.



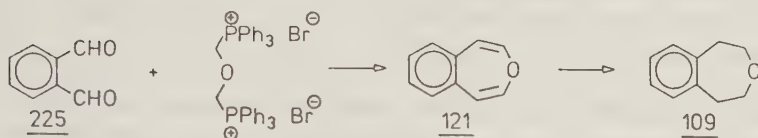
Durch Hydroborierung konnte man aus Inden (119) die isomeren Indanole 117⁷⁷⁾ und 118⁷⁸⁾ darstellen, welche zu den Methylethern 106⁷⁹⁾ und 108⁸⁰⁾ umgesetzt wurden. 1-Indanol (117) erhielt man in besseren Ausbeuten durch Reduktion von 1-Indanon mit Lithiumaluminiumhydrid.



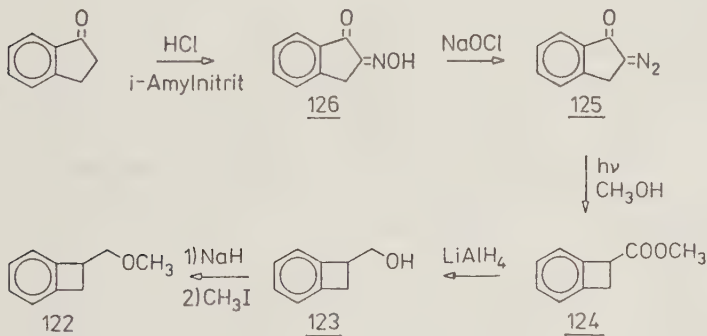
2-Phenylethanol (120) wurde mit Acetaldehyd und Chlorwasserstoff zu 2-Methyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (107)⁸¹⁾ cyclisiert.



Durch 2-fache Wittig-Synthese von *o*-Phthaldialdehyd mit dem Bis-triphenylphosphoniumbromid des Dimethylethers war 3-Benzoxepin (121)⁸²⁾ zugänglich, welches zu 1,2,4,5-Tetrahydro-3-benzoxepin (109)⁸²⁾⁸³⁾ hydriert wurde.



Setzte man 1-Indanon mit Isoamylnitrit und konzentrierter Salzsäure zum Oxim 126⁸⁴⁾ um, so konnte daraus mit Natriumhypochlorit die Diazoverbindung 125⁸⁴⁾⁸⁵⁾ dargestellt werden. Wolff-Umlagerung unter Ringverengung ergab 1,2-Dihydrobenzocyclobuten-1-carbonsäuremethylester (124)⁸⁵⁾, welcher mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol 123⁸⁶⁾ reduziert wurde. 123 lieferte in einer Williamson-Reaktion den Methylether 122.



3.4.2. Zersetzungsreaktionen

Das Tosylhydrazon 94 wurde in 0,2M alkoholischen Natriumalkoholat-lösungen und in 0,2M Natronlauge belichtet. Da sowohl die Diazo-verbindung als auch die Reaktionsprodukte in Wasser nahezu unlöslich waren, wurden unterschiedliche Mengen an Methanol bzw. 1,4-Dioxan als Lösungsvermittler zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XI dargestellt. Der Trifluorethylether 110 konnte aus der Photolyse-lösung mittels HPLC abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. Alle weiteren Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von Ver-gleichssubstanzen (3.4.1.) identifiziert.

Tabelle XII zeigt die Ergebnisse der Zersetzungsreaktionen des Tosyl-hydrazonnatriumsalzes 95 und der Diazoverbindung 99. Der hohe Anteil an 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86), das auf protischem Wege gebildet wird, konnte auch durch Belichtung des Natriumsalzes 95 in Gegenwart von Natriumhydrid bzw. Photolyse der Diazoverbindung 99 in Hexafluorbenzol nicht unterdrückt werden.

Die Acidolyse der Diazoverbindung 99 in Ethanol und die Desaminierung des Aminhydrochlorids 98 mit salpetriger Säure in Wasser lieferten erwartungsgemäß überwiegend den Ethylether 112 bzw. den Alkohol 91.

Tabelle XIII:

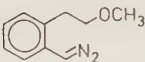
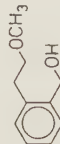
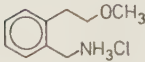
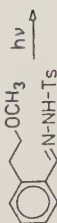
				Ausbeute
p-TsOH, CH ₃ CH ₂ OH	8,9	91,1	-	
				
HNO ₂	1,9	-	98,1	62,7
p-TsOH= p-Toluolsulfonsäure				

Tabelle XI:

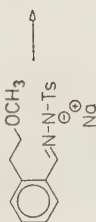


	86	122	105	106	107	108	109	93	110	111	91	112	Ausb.
<chem>CF3CH2OH</chem>	13,3	-	+	-	-	+	-	1,7	85,0	-	-	-	95,0
W:D= 3:1	11,7	1,5	+	-	-	5,4	-	1,6	-	+	79,8	-	66,1
W:D= 7:1	18,6	1,6	+	-	-	11,1	-	1,7	-	5,8	61,2	-	55,5
W:D= 15:1	26,2	1,9	+	-	-	16,8	+	3,6	-	9,4	42,1	-	41,3
<chem>H2O</chem>	28,1	1,9	+	-	-	19,8	0,1	2,8	-	11,9	35,4	-	43,5
W:M= 15:1	25,4	1,9	+	-	-	17,4	+	1,2	-	9,8	44,3	-	51,2
W:M= 7:1	23,9	1,7	0,4	-	-	15,7	+	2,6	-	11,3	44,4	-	45,4
W:M= 3:1	15,8	1,4	0,6	-	-	9,5	-	0,8	-	19,4	52,5	-	60,6
W:M= 1:1	9,5	1,2	1,5	-	-	4,2	-	0,6	-	40,5	42,5	-	85,2
W:M= 1:3	11,7	1,1	2,4	-	-	4,5	-	0,7	-	56,8	22,8	-	95,1
<chem>CH3OH</chem>	16,1	1,2	3,3	-	-	5,7	-	2,3	-	71,5	-	-	89,9
<chem>CH3CH2OH</chem>	22,6	1,3	4,3	0,1	+	8,4	0,2	0,8	-	-	-	62,3	82,2

D: 1,4-Dioxan/ W: Wasser/ M: Methanol/ +: in Spuren vorhanden

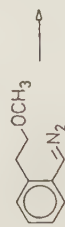
Die Basenkonzentration war in allen Reaktionslösungen 0,2mol/l.

Tabelle XII:



Ausbeute

hv, THF	57,5	3,0	+	0,7	+	34,9	0,8	3,1	-	-	38,5
hv, Diglyme	54,7	2,4	+	+	+	36,0	0,8	4,7	1,4	-	50,6
Diglyme, NaH	45,0	1,8	3,2	+	+	34,7	1,0	7,0	4,5	2,8	34,1
Δ , 320°C	0,7	0,2	0,9	8,3	1,3	81,3	5,0	1,8	-	0,5	46,2

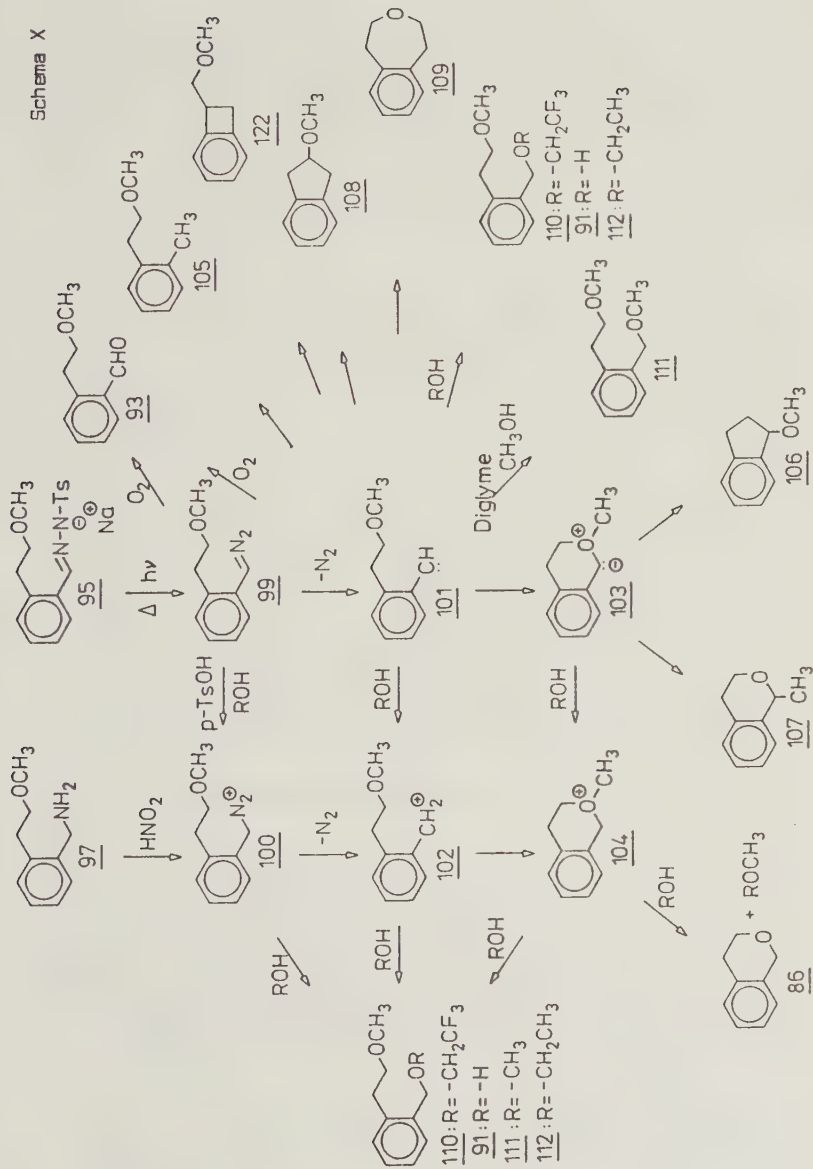


hv, C₆F₆

41,4	1,7	1,7	2,6	1,2	41,1	-	10,3	-	-
------	-----	-----	-----	-----	------	---	------	---	---

+: in Spuren vorhanden

Schema X



3.4.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Photolyse des Tosylhydrazons 94 in alkoholischen Natriumalkoholat-lösungen erbrachte als Hauptprodukte die aus einer intermolekularen Reaktion mit dem Lösungsmittel hervorgehenden Ether, hier den Trifluor-ethylether 110, den Methylether 111 und den Ethylether 112.

Die intramolekulare Reaktion läuft hauptsächlich über das Oxoniumion 104, welches zu 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) gespalten wird.

Wie die Reaktionen des 2-Hydroxymethylbenzaldehydtosylhydrazons (58) zeigten, genügte die Acidität von Trifluorethanol, um die Diazoverbindung 67 bzw. das Carben 71 nahezu vollständig zu protonieren. Die Produktbildung erfolgte fast ausschließlich aus den kationischen Zwischenstufen 68 und 72. Demzufolge sollte die Zersetzung des Tosylhydrazons 94 in Trifluorethanol hauptsächlich zum Diazoniumion 100 und dem Carbeniumion 102 führen. Der mit 13,3% recht hohe Anteil an 86 deutet darauf hin, daß das Carbeniumion 102 zum Oxoniumion 104 cyclisieren kann. Hierfür sprechen ebenfalls die Ergebnisse der Acidolyse der Diazoverbindung 99 in Ethanol sowie der Desaminierung des Amins 97 mit salpetriger Säure in Wasser. Diese Reaktionen liefern mit 8,9% bzw. 1,9% signifikante Mengen an 86. Die Verlängerung der ortho-Seitenkette um eine Methylengruppe ermöglicht somit die Annäherung des Ethersauerstoffatoms an das kationische Zentrum und damit die Bildung des entsprechenden Oxoniumions. Eine eingehendere Diskussion dieses Punktes soll zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen (Abschnitt 3.7.3.).

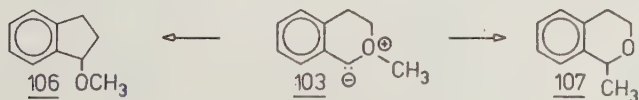
Beim Übergang von Trifluorethanol zu Methanol und Ethanol treten in zunehmendem Maße Produkte auf, die direkt auf das Carben 101 zurückzuführen sind. Carben 101 insertiert in die C-H-Bindungen der ortho-Seitenkette. Die Mengenverhältnisse der Insertionsprodukte, 1-Methoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (122), 2-Methoxyindan (108) und 1,2,4,5-Tetrahydro-3-benzoxepin (109) stimmen mit der in der Literatur beschriebenen Bildungstendenz 4-, 5- und 7-gliedriger Ringe bei der C-H-Einschiebung orthosubstituierter Phenylcarbene überein²⁹⁾⁸⁷⁾. 2-[2-Methoxyethyl]toluol (105), ein Wasserstoffabstraktionsprodukt und 2-[2-Methoxyethyl]benzaldehyd (93), welcher aus einer Oxidation durch Sauerstoffspuren resultiert, wurden in wechselnden kleinen Anteilen ebenfalls gefunden.

Die Photolyse des Tosylhydrazons 94 in Natronlauge stellt eine Besonderheit dar. Die zunächst bei der Zersetzung von 94 gebildete Diazo-
verbindung 99 ist nur sehr schlecht in Wasser löslich, was durch eine
Trübung der Reaktionslösung angezeigt wurde. Hierdurch kommt es zur
Aggregatbildung⁸⁸⁾ und man findet einen stark erhöhten Anteil an intra-
molekularen Carbenprodukten.

Zusatz von Lösungsvermittlern wie 1,4-Dioxan oder Methanol führt zur
Verringerung dieses Effektes. Erhöht man ausgehend von der Reaktion
in reinem Wasser nach und nach die Methanolkonzentration, so erkennt
man, daß das Abfangen der Zwischenstufen durch das Lösungsmittel bei
einem Mischungsverhältnis von Methanol:Wasser=1:1 am effektivsten ist.
Man erhält insgesamt 83% an Methylether 111 und Alkohol 91. Die ge-
ringe Löslichkeit der Diazoverbindung 99 wirkt sich auch noch in
anderer Hinsicht aus.

Die Protonierung des Oxonium-Ylids 103 und anschließende Spaltung des
Oxoniumions 104 durch Angriff eines Wassermoleküls liefert 86 und
Methanol. Durch die Aggregatbildung bedingt befindet sich das so ge-
bildete Methanol in unmittelbarer Nähe weiterer Moleküle der Diazo-
verbindung 99 und steht somit für die Reaktion mit erneut gebildetem
Carben 101 bzw. Ylid 103 zur Verfügung. Dies tritt durch das Ent-
stehen des Methylethers 111 bei der Photolyse von 94 in reinem Wasser
deutlich zu Tage. Erst bei einem Zusatz von 25% 1,4-Dioxan kann die
Bildung von 111 unterdrückt werden.

Belichtet man das Tosylhydrazonnatriumsalz 95 in aprotischen Lösungs-
mitteln, so findet man kleine Mengen an 1-Methoxyindan (106) und
2-Methyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (107). 106 und 107 gehen
durch eine Stevens-Umlagerung direkt aus dem Oxonium-Ylid 103 hervor.
Bei der Thermolyse von 95 wird etwas mehr 106 und 107 gebildet, der
Anteil bleibt jedoch mit zusammen 9,6% recht gering. Hierfür dürfte
die nur geringe Wanderungstendenz einfacher Alkylgruppen¹⁶⁾ bei der
Stevens-Umlagerung verantwortlich sein.

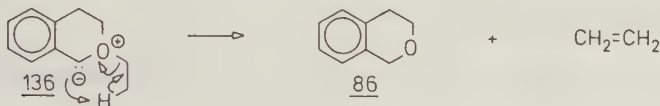


STEVENS-Umlagerung

Besonders auffallend bei den Photolysen in Tetrahydrofuran, Diethylenglykoldimethylether und Hexafluorbenzol ist der sehr hohe Anteil an 86. 86 wurde bisher durch den nucleophilen Angriff des Lösungsmittels auf das Oxoniumion 104 erklärt. Die Bildung von 104 sollte hier andererseits ausgeschlossen werden können, da nur absolute Lösungsmittel verwendet wurden. Dies legt die Vermutung nahe, daß neben 104 noch eine weitere Vorstufe für 86 existiert, möglicherweise das Ylid 103.

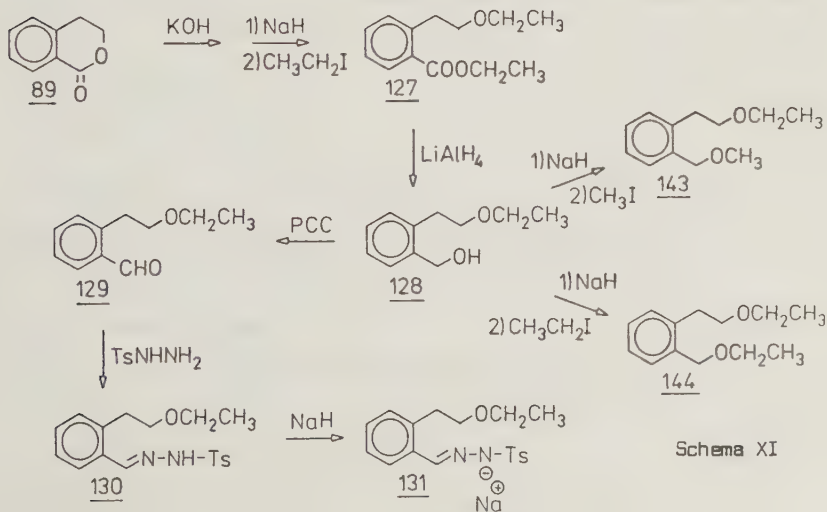
3.5. 2-[2-Ethoxyethyl]phenylcarben (134)

Der Austausch der Methylgruppe im Oxonium-Ylid 103 gegen eine Ethylgruppe sollte die Eliminierung von Ethylen ermöglichen und damit die direkte Bildung von 86 aus Ylid 136 erleichtern.



3.5.1. Synthesen

Verseifung des Lactons 89 und anschließende Umsetzung mit Natriumhydrid und Ethyljodid lieferte den Ester 127, welchen man mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol 128 reduzieren konnte. Oxidation von 128 mit Pyridiniumchlorochromat ergab den Aldehyd 129, aus dem das Tosylhydrazon 130 und dessen Natriumsalz 131 gewonnen wurden. Durch eine Williamson-Synthese aus Alkohol 128 waren die Diether 143 und 144 zugänglich.



Schema XI

2-[2-Hydroxyethyl]toluol (113), die isomeren Indanole 117 und 118 sowie 1-Hydroxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (123) dienten als Vorstufen für die Synthese von 2-[2-Ethoxyethyl]toluol (138), 1-Ethoxyindan (140)⁷⁷⁾⁸⁹⁾, 2-Ethoxyindan (141)⁹⁰⁾ und 1-Ethoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (139).

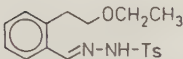
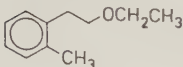
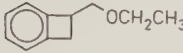
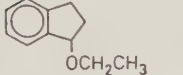
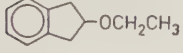
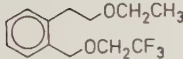
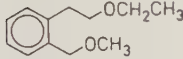
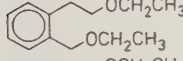
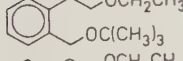
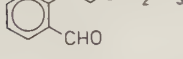
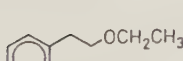
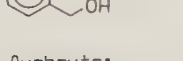
3.5.2. Zersetzungsreaktionen

Das Tosylhydrazon 130 wurde in 0,2M alkoholischen Alkoholatlösungen belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle XV zusammengefaßt.

Bei der lösungsmittelfreien Thermolyse des Natriumsalzes 131 sowie bei den Pyrolysen in Diethylenglykoldimethylether traten zahlreiche neue Produkte auf, die nicht weiter untersucht wurden. Die Thermolyse in Diglyme erbrachte zunächst fast ausschließlich den Aldehyd 129. Der Oxidationsanteil konnte zwar durch Spülen mit Stickstoff und anschließende Reaktion unter Stickstoff verringert aber nicht ganz unterdrückt werden. Die Produktverteilungen der Zersetzungsreaktionen des Natriumsalzes 131 gehen aus Tabelle XVI hervor.

Der Trifluorethylether 142 und der tert.-Butylether 145 wurde mittels HPLC aus der jeweiligen Photolyselösung isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Alle weiteren Produkte wurden mit Hilfe von Vergleichssubstanzen (3.5.1.) identifiziert.

Tabelle XV:

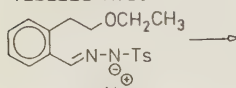
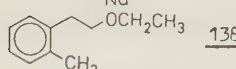
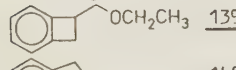
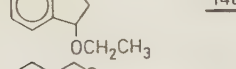
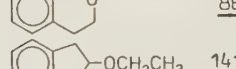
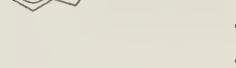
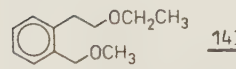
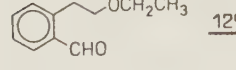
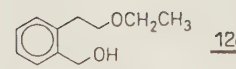
	$\xrightarrow{h\nu}$	a	b	c	d	e	f	g	h
 <u>138</u>		-	4,4	3,7	2,0	0,7	0,6	0,5	0,1
 <u>139</u>		1,4	1,3	1,3	1,5	2,2	2,8	2,8	-
 <u>140</u>		0,2	0,1	0,1	+	+	+	-	-
 <u>86</u>		17,0	10,4	7,2	5,4	12,8	18,2	16,9	2,6
 <u>141</u>		17,4	9,4	6,3	5,2	21,0	35,0	39,2	0,1
?		0,5	0,2	-	+	0,8	2,0	2,9	-
?		1,1	0,5	0,4	0,2	0,8	1,4	1,6	-
 <u>142</u>		-	-	-	-	-	-	-	93,8
 <u>143</u>		-	-	78,0	48,9	21,4	11,7	-	-
 <u>144</u>		-	71,8	-	-	0,8	2,3	5,9	-
 <u>145</u>		57,0	-	-	-	-	-	-	-
 <u>129</u>		0,2	0,5	1,5	0,2	1,3	2,3	4,3	1,2
 ?		-	-	-	0,1	1,1	1,9	3,7	-
?		1,7	0,1	0,3	0,2	0,4	0,3	2,6	0,2
 <u>128</u>		3,5	1,3	1,2	36,3	36,7	21,5	19,6	2,0
Ausbeute:		62,9	78,3	84,0	71,3	40,2	30,9	30,0	72,0

a: $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ / b: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ / c: CH_3OH / d: $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ /
e: $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:3$ / f: $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:7$ / g: H_2O / h: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

+: in Spuren vorhanden

Die Basenkonzentration betrug bei allen Photolysen 0,2mol/l.

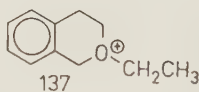
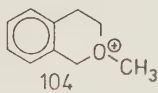
Tabelle XVI:

	a	b	c	d	e
 <u>138</u>	0,8	0,3	0,6	0,8	0,6
 <u>139</u>	-	1,9	-	-	-
 <u>140</u>	3,1	-	-	0,5	0,6
 <u>86</u>	4,0	24,2	2,6	7,0	7,1
 <u>141</u>	52,6	45,4	3,4	20,3	23,4
?	7,5	2,7	0,8	5,5	6,3
?	5,5	3,3	1,0	4,4	5,8
 <u>143</u>	-	2,7	0,5	0,6	0,7
 <u>129</u>	1,6	6,9	71,5	25,6	24,4
?	11,4	1,0	1,4	3,5	3,7
?	11,0	-	-	-	-
?	-	4,3	1,9	6,4	4,1
?	-	4,1	12,0	17,7	10,8
?	1,0	0,7	1,0	0,8	3,9
 <u>128</u>	1,5	2,5	3,3	6,9	8,6
Ausbeute:	34,9	38,3	48,4	37,6	50,3

a: Δ , 285°C / b: h ν , Diglyme / c: Δ , 162°C, Diglyme / d: Δ , 162°C, Diglyme, 1/2Stunde mit Stickstoff begast / e: Δ , 162°C, Diglyme, 1/2Stunde mit Stickstoff begast und unter Stickstoff thermolysiert

3.5.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Zersetzung des 2-[2-Ethoxyethyl]benzaldehydtosylhydrazons (130) in protischen Medien liefert ähnliche Ergebnisse, wie sie bei der Reaktion des 2-[2-Methoxyethyl]-Systems erhalten wurden. Die relative Ausbeute der durch einen intermolekularen Angriff des Lösungsmittels gebildeten Ether steigt beim Übergang vom tert.-Butylether 145 über den Ethylether 144 und den Methylether 143 zum Trifluorethylether 142 hin an. Der Anteil an 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) nimmt in dieser Richtung ab. Insgesamt gesehen wird hier weniger 86 gefunden als bei den entsprechenden Photolysen des Tosylhydrazons 94. Die Erklärung hierfür dürfte bei den jeweiligen Vorstufen für 86, den Oxoniumionen 104 bzw. 137 zu suchen sein.



Die zusätzliche Methylgruppe in 137 schirmt die benachbarte Methylengruppe teilweise ab und behindert so einen Angriff des Lösungsmittels. Die Bildung von 86 aus 104 ist somit gegenüber der Reaktion aus 137 bevorzugt.

Bei der Belichtung des Tosylhydrazons 130 in Natronlauge tritt wiederum, aufgrund der schlechten Löslichkeit der Diazoverbindung 132 in Wasser, eine Aggregatbildung auf, die einen hohen Anteil an Carbenprodukten induziert und die Bildung von Ethylether 144 bewirkt.

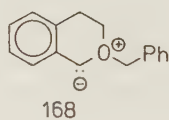
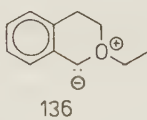
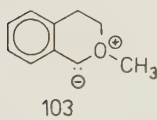
Thermolysiert man das Natriumsalz 131 lösungsmittelfrei, so erhält man etwas mehr 86 als bei der Pyrolyse von 95. Der Anteil an 86 ist jedoch mit 4,0% immer noch sehr klein. Das Oxonium-Ylid 136 kann somit in geringem Maße als Vorstufe für 86 angesehen werden. Die Eliminierung von Ethylen aus Oxonium-Yliden wurde bereits an anderen Systemen beobachtet^{33a,b}). Die hohe relative Ausbeute an 86 bei den Photolysen in absoluten aprotischen Lösungsmitteln wie Diethylenglykoldimethylether kann so allerdings nicht erklärt werden.

Ein Vergleich der Reaktionen der Natriumsalze 95 und 131 in Diglyme,

bzw. der Tosylhydrazone 94 und 130 in protischen Medien zeigt die gleiche Tendenz für die Bildung von 86. Da sich die bereits diskutierte geringere Zugänglichkeit der Ethylgruppe in 136 und 137 gegenüber der Methylgruppe in 103 und 104 auch in Diglyme auswirkt, ist für die Bildung von 86 wohl eine intermolekulare Reaktion verantwortlich. Der genaue Mechanismus der Cyclisierung und Spaltung zu 86 in aprotischen Medien kann jedoch mit den durchgeführten Experimenten nicht geklärt werden.

3.6. 2-[2-Benzoyloxyethyl] phenylcarben (166)

Die geringe Wanderungstendenz einfacher Alkylgruppen bei der Stevens-Umlagerung führte bei den Oxonium-Yliden 103 und 136 dazu, daß die direkte Produktbildung aus den Yliden nicht mit der Protonierung bzw. mit den Reaktionen der Carbene 101 und 134 konkurrieren konnte. Der Einbau eines Benzylrestes sollte die Umlagerung des Ylids 168 konkurrenzfähig machen.

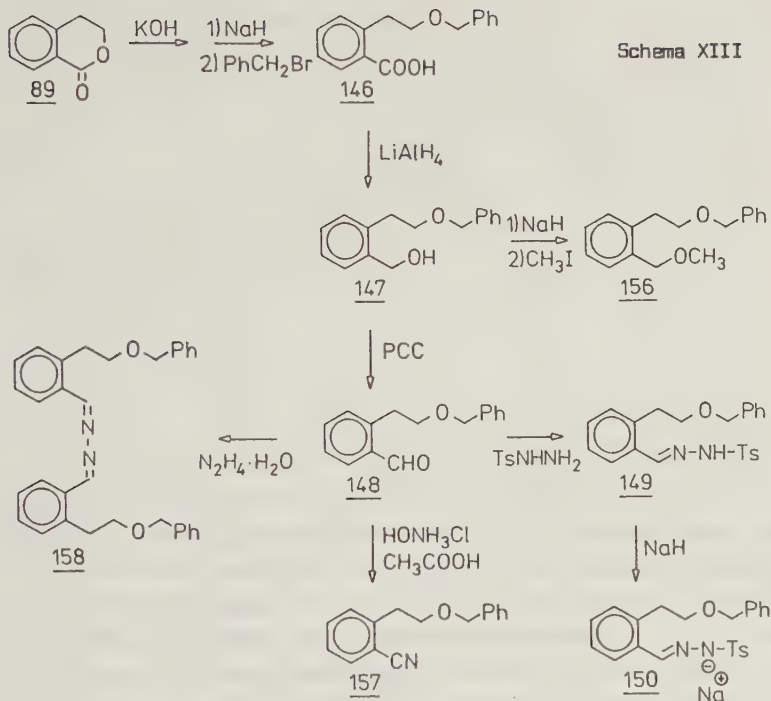


3.6.1. Synthesen

Die Verseifung des Lactons 89 und anschließende Williamson-Veretherung lieferte die Säure 146, welche mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol 147 reduziert wurde. Alkohol 147 konnte mit Pyridiniumchlorochromat zum Aldehyd 148 oxidiert werden, der mit Tosylhydrazid zum Tosylhydrazon 149 umgesetzt wurde. Durch Deprotonierung von 149 erhielt man das Natriumsalz 150.

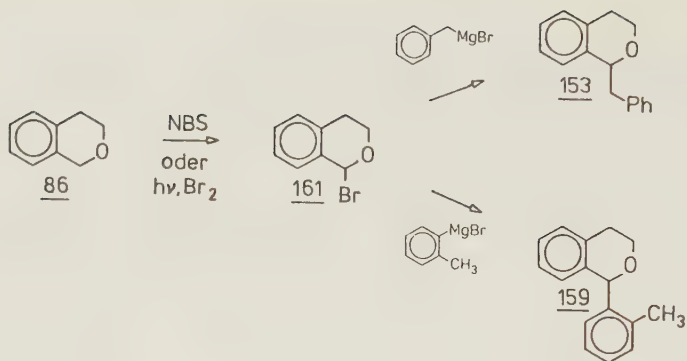
Mit Natriumhydrid und Methyljodid konnte der Alkohol 147 in den Methylether 156 überführt werden.

Die Reaktion des Aldehyds 148 mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig erbrachte das Nitril 157. Das Azin 158 konnte durch Umsetzung von 148 mit Hydrazinhydrat synthetisiert werden.



Williamson-Synthese mit Natriumhydrid und Benzylbromid lieferte aus 2-[2-Hydroxyethyl]toluol (113), 1-Hydroxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (123), 1-Indanol (117) und 2-Indanol (118) die jeweiligen Benzylether 151, 152, 160⁹³⁾ und 154⁹⁰⁾.

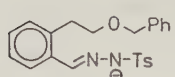
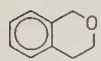
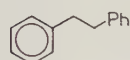
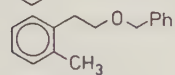
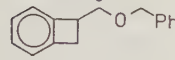
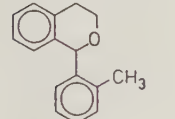
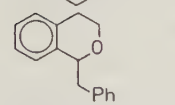
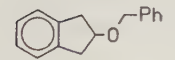
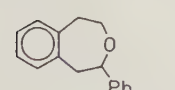
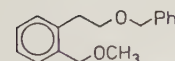
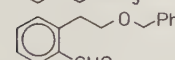
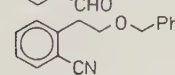
Bromierte man 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) mit N-Bromsuccinimid⁹¹⁾ oder photolytisch mit elementarem Brom⁸¹⁾ und setzte das so gewonnene 2-Brom-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (161) mit der Grignard-Verbindung aus Benzylbromid bzw. 2-Bromtoluol um, so erhielt man 2-Benzyl- bzw. 2-[o-Tolyl]-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153)⁹²⁾ bzw. (159).



3.6.2. Zersetzungsreaktionen

Das Tosylhydrazon 149 wurde in 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung, das Natriumsalz 150 in Diethylenglykoldimethylether belichtet. 150 wurde ferner einer lösungsmittelfreien Thermolyse unterworfen. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle XVII zusammengefaßt. 2-Phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3-benzoxepin (155) wurde mittels HPLC aus der Reaktionslösung isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Alle weiteren Produkte identifizierte man mit Hilfe von Vergleichssubstanzen (3.6.1.).

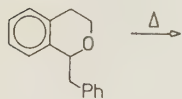
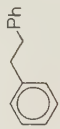
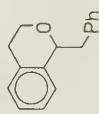
Tabelle XVII:

		<u>149</u> , hv CH ₃ OH	<u>150</u> , hv Diglyme	<u>150</u> , Δ 320°C
	<u>86</u>	8,9	-	-
	?	0,2	-	14,1
	<u>23</u>	-	-	8,8
	<u>151</u>	3,8	0,3	3,0
	<u>152</u>	1,2	1,6	-
	<u>159</u>	-	1,5	-
	<u>153</u>	1,2	33,1	16,8
	<u>154</u>	5,7	35,5	34,8
	<u>155</u>	0,7	5,0	5,0
	?	-	-	2,3
	?	-	-	1,0
	<u>156</u>	78,3	3,7	-
	<u>148</u>	-	7,6	1,8
	<u>157</u>	-	11,7	12,4
Ausbeute		67,4	34,1	45,8

Zusätzlich wurde mittels HPLC aus der Photolyse in Diglyme 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzaldehydazin (158) gefunden, dessen Menge 25% des eingesetzten Natriumsalzes 150 entsprach. Die Gesamtausbeute der Belichtung in Diglyme erhöht sich somit auf 59,1%. Die übrigen Reaktionslösungen enthielten kein 158.

Die Bildung von Bibenzyl (23) bei der Thermolyse des Natriumsalzes 150 wurde anhand der Zersetzung von 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153) untersucht.

Tabelle XVIII:

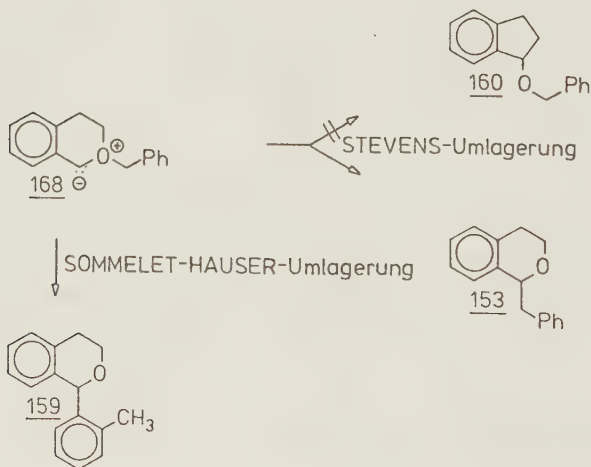
			
	<u>23</u>	<u>153</u>	Ausbeute
500°C	5,2	94,8	94,2
600°C	9,0	91,0	58,1
700°C	35,2	64,8	44,6
750°C	45,6	54,4	23,6
800°C	100,0	-	21,2

Die angegebene Ausbeute umfaßt sowohl das Reaktionsprodukt 23 als auch das unumgesetzte Ausgangsmaterial 153.

Bei höheren Temperaturen waren in zunehmendem Ausmaß polymere, schwerflüchtige und unlösliche Verbindungen im Thermolyserohr zu beobachten.

3.6.3. Diskussion der Ergebnisse

Wie Tabelle XVII zu entnehmen ist, werden 2 der 3 möglichen Umlagerungsprodukte, die direkt auf das Oxonium-Vlid 168 zurückgehen, bei der Photolyse des Natriumsalzes 150 in Diethylen glykoldimethylether gefunden. Die Benzylwanderung bei der Stevens-Umlagerung ergibt 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153), und die Sommelet-Hauser-Umlagerung liefert 2-[2-Tolyl]-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (159). 1-Benzyl oxyindan (160), das durch eine Alkylwanderung bei der Stevens-Umlagerung entstehen würde, konnte nicht nachgewiesen werden.

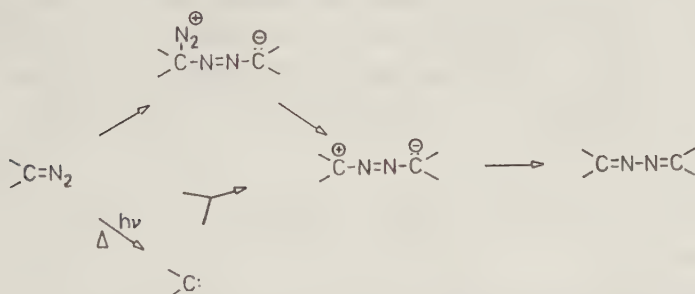


Das Fehlen von 160 ist mit der bei der Stevens-Umlagerung größeren Wanderungstendenz der Benzyl- gegenüber der normalen Alkylgruppe zu erklären¹⁶⁾. Das starke Überwiegen der Stevens-Umlagerung gegenüber der Sommelet-Hauser-Umlagerung bestätigt die Ergebnisse mit 2-Benzyl-oxyethylphenylcarben (10) (vgl. 3.1.3.).

Die Insertion des Carbens 166 in die C-H-Bindungen der ortho-Seitenkette führt zur Bildung von 1-Benzyl-oxyethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (152), 2-Benzyl oxyindan (154) und 2-Phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3-benzoxepin (155). Die Ausbildung des 5-gliedrigen Ringes zu 154 ist wie erwartet²⁹⁾⁸⁷⁾ bevorzugt.

Vergleicht man die Produktverhältnisse für die Zersetzung des Natriumsalzes 150 bzw. des Natriumsalzes 6 in Diglyme, so erkennt man einen deutlichen Rückgang der Cyclisierung zum jeweiligen Oxonium-Ylid beim Übergang von 6 zu 150. Während bei der Photolyse von 6 in Diglyme etwa 3/4 aller Produkte aus dem Ylid 12 hervorgingen, ist bei der Reaktion von 150 das Ylid 168 nur für etwa 1/5 der Produkte verantwortlich. Andere Reaktionen, wie die C-H-Insertion zu 154 oder die Bildung des Azins 158 werden hier gleichrangig.

Für die Azinbildung wurden in der Literatur 2 mögliche Mechanismen beschrieben. Ein Molekül der Diazoverbindung im Grundzustand wird entweder von einem angeregten Molekül der Diazoverbindung⁹⁴⁾ oder von einem Carben⁹⁵⁾ angegriffen.

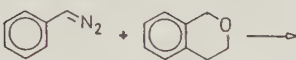
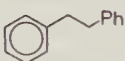
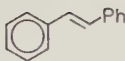
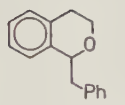
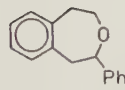
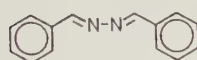


Zusätzlich zu den häufig beobachteten Produkten einer Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel, hier 151, und einer Oxidation durch vorhandene Sauerstoffspuren, hier 148, tritt in nicht unerheblichem Ausmaß 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzonitril (157) auf.

Die Bildung von Nitrilen bei der Thermolyse von Diazoverbindungen ist bekannt⁹⁶⁾ und wurde einer durch die Diazoverbindung induzierten Zersetzung des entsprechenden Azins⁹⁷⁾ zugeschrieben. Die Diazoverbindung könnte durch Stickstoffabspaltung das Carben bilden, welches dann das Azin angreifen würde.

H.E.Zimmerman erklärte so die Bildung von Benzonitril und Triphenylimidazol bei der Thermolyse von Benzaldehydazid in Gegenwart von Phenylldiazomethan. Die Cyclisierung von II zu Triphenylimidazol wurde bereits früher beschrieben⁹⁸⁾.

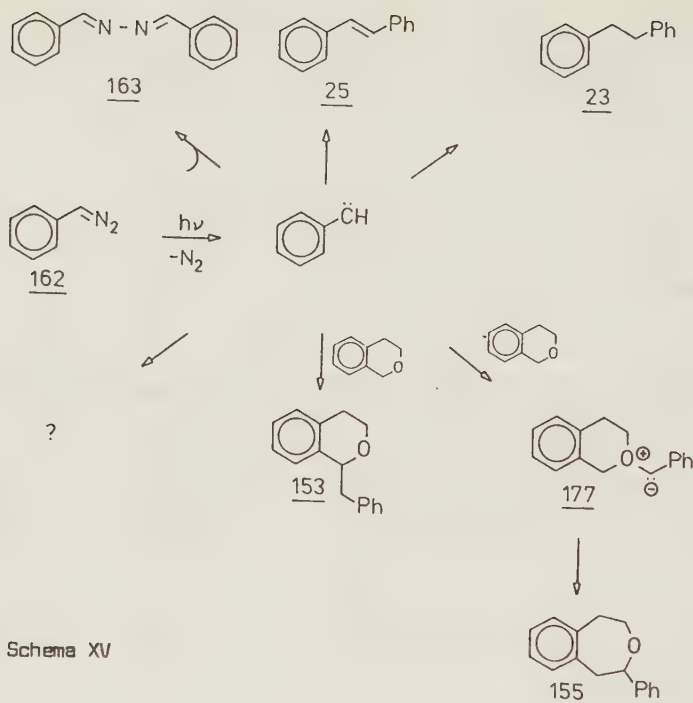
Tabelle XIX:

		hν	Rh ₂ (OAc) ₄
	<u>23</u>	1,7	1,2
	?	1,7	2,7
	?	9,4	14,4
	<u>25</u>	35,4	1,8
	?	4,4	3,7
	?	1,5	0,8
	<u>153</u>	21,6	35,3
	?	6,2	7,4
	<u>155</u>	6,8	5,6
	?	1,4	1,8
	<u>163</u>	9,9	25,3
Ausbeute		58,2	36,1

Die Zersetzung von Phenyldiazomethan (162) in 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) liefert 2 Typen von Reaktionsprodukten. Auf der einen Seite stehen die Dimerisierungsprodukte der Diazoverbindung 162 bzw. des daraus resultierenden Carbens 176. Auf der anderen Seite findet man Substanzen, die durch Angriff des Phenylcarbens (176) auf das Lösungsmittel 86 gebildet werden.

Die Reaktionen von 162 und 176 ohne Lösungsmittelbeteiligung ergeben hauptsächlich trans-Stilben (25) und Benzaldehydazin (163)¹⁰².

Ähnliche Ergebnisse wurden für die Thermolyse von Phenyldiazomethan (162) in Acetonitril beschrieben¹⁰¹.



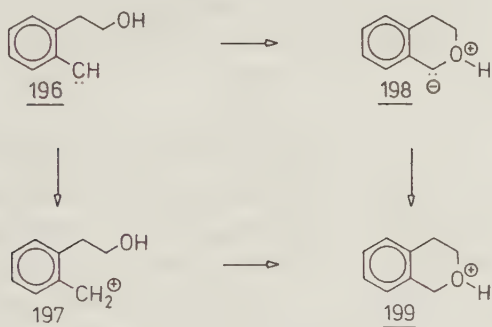
Schema XV

Die Addition des Phenylcarbens (176) an das Lösungsmittel 86 kann entweder in Form einer C-H-Insertion, z.B. zu 153, oder durch einen Angriff am Ethersauerstoffatom unter Bildung des Oxonium-Ylids 177 erfolgen. 177 kann sich in einer Stevens-Umlagerung zu 155 stabilisieren. Der recht geringe Anteil an 155 im Vergleich zu 153 zeigt, daß die intermolekulare Bildung des Ylids 177 nicht sehr effektiv mit der C-H-Insertion konkurrieren kann.

Auf die Identifizierung der übrigen, meist in geringen Mengen auftretenden Produkte wurde deshalb verzichtet.

3.7. 2-[2-Hydroxyethyl]phenylcarben (196)

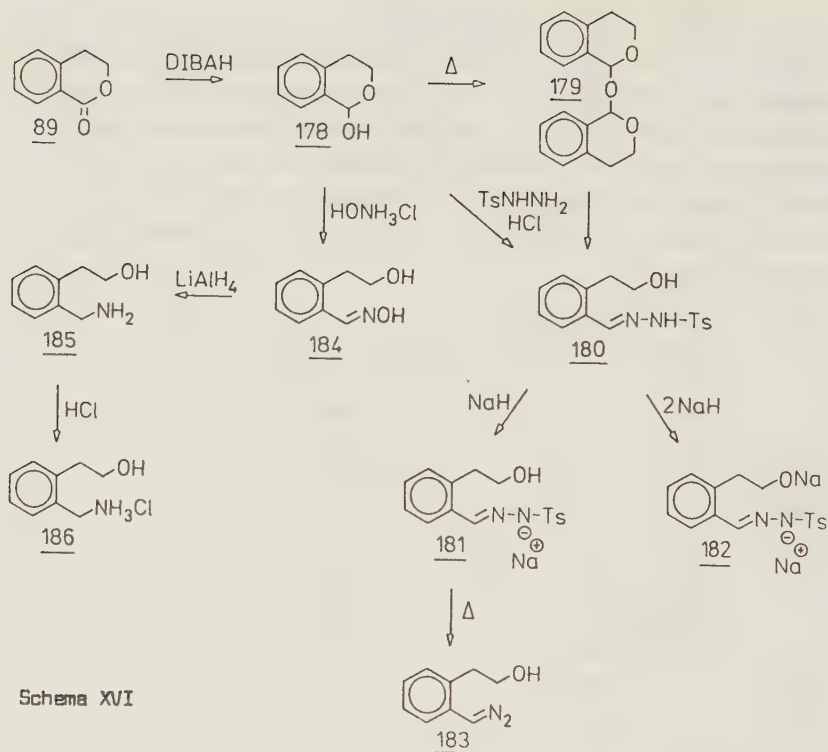
Die Bildungstendenz der cyclischen Trialkyloxonium-Vlide wurde beim Übergang von 2-Alkoxyethyl- zu 2-[2-Alkoxyethyl]phenylcarbenen verringert. Im Folgenden soll nun das Verhalten der Phenylcarbene und der entsprechenden Benzylkationen im direkten Vergleich getestet werden. Hierzu wird wie beim 2-Hydroxymethylphenylcarben (71) sowohl intra- als auch intermolekular eine Alkoholfunktion als Reaktionspartner angeboten.



3.7.1. Synthesen

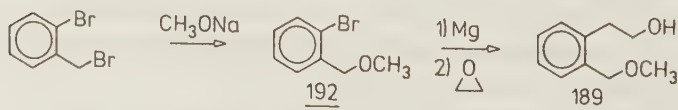
Reduktion des Lactons 89 mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) lieferte das Halbacetal 178⁵¹⁾, welches säurekatalysiert in das Tosylhydrazon 180 überführt werden konnte. Die Umsetzung mit einem oder zwei Äquivalenten Natriumhydrid erbrachte das Mono- (181) bzw. Dinatriumsalz (182). Das beim Erhitzen von 178 gebildete dimere Acetal 179⁸¹⁾¹⁰⁴⁾ konnte ebenfalls für die Darstellung des Tosylhydrazons 180 eingesetzt werden. Die thermische Spaltung des Natriumsalzes 181 ergab die Diazoverbindung 183.

Behandelte man das Halbacetal 178 mit Hydroxylaminhydrochlorid und Bariumcarbonat, so erhielt man das Oxim 184, welches mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin 185 reduziert wurde. 185 wurde als Hydrochlorid 186¹⁰³⁾ gefällt und gereinigt.

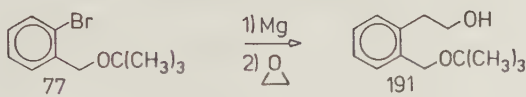


Schema XVI

Der Methylether 189 wurde durch eine Williamson-Synthese aus 2-Brombenzylalkohol und eine anschließende Grignard-Reaktion mit Ethylenoxid synthetisiert¹⁰⁵⁾.



Die Reaktion von 2-Brombenzyl-tert.-butylether (77) mit Magnesium und die Umsetzung der Grignard-Verbindung mit Ethylenoxid lieferte 2-[2-Hydroxyethyl]benzyl-tert.-butylether (191)⁵⁵⁾.



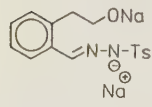
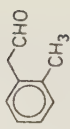
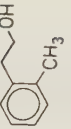
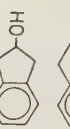
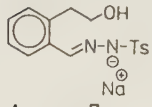
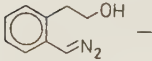
Die durch Bortrifluorid katalysierte Umlagerung von 2-Methylstyroloxid (193) machte 2-Tolylacetaldehyd (187) zugänglich.

3.7.2. Zersetzungsreaktionen

Die Belichtungen der Tosylhydrazonsalze 181 und 182 in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamid oder Diethylenglykoldimethylether lieferten hauptsächlich das Cyclisierungsprodukt 86. Ebenso verhielten sich die Thermolysen der Salze 181 und 182 im Vakuum, sowie die Photolyse der Diazoverbindung 183 in THF. Die Zersetzungen des Dinatriumsalzes 182 erbrachten nur sehr geringe Gesamtausbeuten. Dies ist vermutlich auf die schlechte Löslichkeit der Substanz in den verwendeten Lösungsmitteln und die daraus resultierende Trübung der Reaktionslösungen während der Bestrahlung zurückzuführen. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle XX zusammengefaßt.

Das Tosylhydrazon 180 und die Diazoverbindung 183 wurden in tert.-Butanol, Ethanol, Methanol, Wasser und Trifluorethanol belichtet. 183 wurde in diesen Medien auch acidolysiert. Die Photolysen des Tosylhydrazons 180 wurden mit unterschiedlichen Basenkonzentrationen, die der Diazoverbindung sowohl mit als auch ohne Basenzusatz durchgeführt. Zusätzlich wurde 183 in tert.-Butanol in Gegenwart von Benzophenon sensibilisiert zersetzt. Die Tabellen XXI bis XXVII zeigen die Ergebnisse dieser Reaktionen.

Tabelle XX:

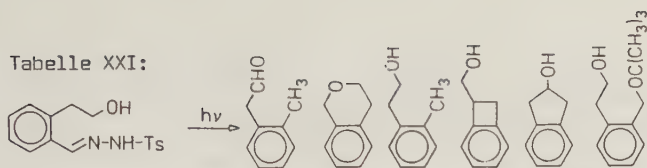
							?	Ausb.
	<u>187</u>	<u>86</u>	<u>113</u>	<u>123</u>	<u>118</u>	<u>178</u>		
Δ , 220°C	-	58,4	10,2	4,0	14,2	13,2	-	5,6
h ν , THF	+	63,9	0,4	2,1	15,1	8,1	10,4	19,2
h ν , DMF	0,3	44,0	1,4	7,2	31,7	15,4	-	11,0
h ν , DMF, NaH	-	61,6	14,9	3,8	14,0	5,7	-	5,3
								
Δ , 280°C	-	95,0	-	-	5,0	-	-	39,3
h ν , THF	+	58,7	0,3	1,4	16,5	14,2	8,9	31,9
h ν , Diglyme	+	72,7	0,2	1,0	23,4	3,7	-	20,0
h ν , HN(CH ₂ CH ₃) ₂	-	60,0	1,7	2,0	30,0	6,3	-	32,7
								
h ν , THF	-	65,1	0,4	2,0	17,8	5,6	9,1	35,6

+: in Spuren vorhanden

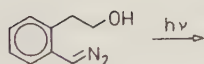
Bei der unbekannten Verbindung dürfte es sich um ein Produkt aus der Reaktion mit dem Lösungsmittel THF handeln.

Trifluorethylether 188 und Ethylether 190 wurden aus der jeweiligen Reaktionslösung mittels HPLC isoliert und anhand der aufgenommenen Spektren charakterisiert. Die Identifizierung des Methylethers 189 und des tert.-Butylethers 191 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben (3.7.1.).

Tabelle XXI:



LM	KOC(CH ₃) ₃	<u>187</u>	<u>86</u>	<u>113</u>	<u>123</u>	<u>118</u>	<u>191</u>	?	Ausb.
a	0,2M	2,1	16,5	-	2,8	61,5	17,1	-	39,8
b	0,2M	1,0	28,4	-	4,0	63,3	2,9	0,4	36,7
	0,1M	0,8	35,0	0,2	3,4	51,4	8,3	0,9	41,2
	0,05M	0,5	40,2	0,4	2,0	39,8	15,0	2,1	55,6
	0,025M	+	49,4	0,2	1,4	18,3	27,1	3,6	60,4
c	0,2M	0,6	22,3	-	2,3	69,2	4,7	0,9	64,9
	0,1M	0,6	33,5	0,1	2,2	54,7	7,2	1,7	61,1
	0,05M	0,4	60,5	0,3	1,9	19,4	12,9	4,6	60,9
	0,025M	+	63,5	0,3	1,9	13,6	15,7	5,0	56,7

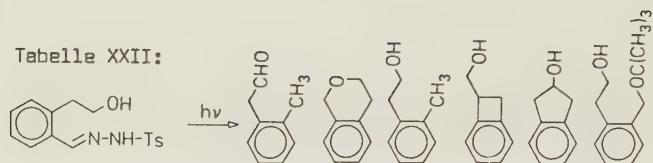


b	0,2M	1,1	21,9	-	4,3	64,2	5,5	3,0	24,4
	0,1M	1,0	23,7	0,1	2,4	59,5	10,6	2,7	34,9
	0,05M	0,5	35,9	0,4	1,7	40,0	18,7	2,8	40,7
	-	-	43,6	0,7	1,0	12,8	38,7	3,2	45,6
c	0,2M	0,6	22,7	-	2,0	69,6	5,1	-	23,2
	0,1M	0,7	26,3	0,1	2,7	60,0	9,2	1,0	39,0
	0,05M	0,6	49,7	0,3	1,3	28,2	15,0	4,9	44,9
	-	-	45,0	0,8	1,2	15,0	32,0	6,0	46,8

LM: Lösungsmittelgemisch / a: (H₃C)₃COH / b: (H₃C)₃COH:THF=7:3 /
c: (H₃C)₃COH:THF=1:1 / +: in Spuren vorhanden

Bei allen Photolysen traten zusätzlich die aus einer Reaktion mit Sauerstoffspuren resultierenden Oxidationsprodukte auf. Das Halbacetal 178 und das entsprechende tert.-Butylacetal 194 waren mit variierenden kleinen Anteilen zwischen 0,5 und 3,2% beteiligt. Dieser Produktanteil ist nicht in den angegebenen Ausbeuten enthalten.

Tabelle XXII:



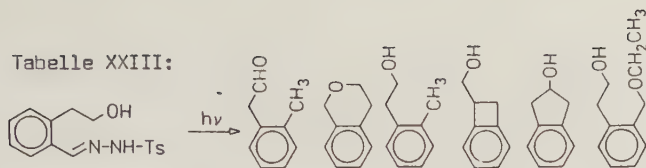
LM	c _{sens}	<u>187</u>	<u>86</u>	<u>113</u>	<u>123</u>	<u>118</u>	<u>191</u>	?	Ausb.
b	-	1,1	21,9	-	4,3	64,2	5,5	3,0	24,4
	0,01M	+	11,3	19,1	0,3	61,9	7,2	0,2	11,1
	0,02M	+	8,9	26,8	-	59,3	5,0	-	9,9
	0,05M	-	+	46,7	-	49,1	4,2	-	5,4
	0,1M	-	-	56,3	-	39,7	4,0	-	3,9
	0,2M	-	-	59,7	-	40,3	+	-	5,0
c	-	0,6	22,7	-	2,0	69,6	5,1	-	23,2
	0,01M	+	8,7	25,9	+	62,3	3,1	-	12,9
	0,02M	-	11,1	35,6	-	51,7	1,6	-	11,1
	0,05M	-	1,0	49,2	-	47,2	2,6	-	8,7
	0,1M	-	-	88,2	-	11,0	0,8	-	7,0
	0,2M	-	-	93,5	-	6,5	-	-	6,3

LM: Lösungsmittelgemisch / b: (CH₃)₃COH:THF=7:3 / c: (CH₃)₃COH:THF=1:1 /
 +: in Spuren vorhanden

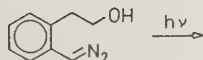
Benzophenon wurde als Sensibilisator eingesetzt. Die Sensibilisator-
 konzentration ist jeweils angegeben.

Die Photolysen wurden mit einem Zusatz von 0,2mol/l an Kalium-tert.-
 butanolat durchgeführt.

Tabelle XXIII:



LM	NaOCH ₂ CH ₃	<u>187</u>	<u>86</u>	<u>113</u>	<u>123</u>	<u>118</u>	<u>190</u>	?	Ausb.
a	0,2M	0,6	24,6	4,8	1,8	12,8	55,4	-	42,3
b	0,2M	0,5	53,3	4,1	1,8	19,4	20,7	0,2	26,4
	0,1M	0,4	53,0	3,6	1,5	14,3	26,7	0,5	40,7
	0,05M	0,4	47,8	4,4	1,0	10,9	34,5	1,0	51,3
	0,025M	0,2	43,8	3,2	1,0	8,0	42,0	1,8	56,0
c	0,2M	0,4	45,0	2,1	1,1	23,8	25,2	2,4	64,7
	0,1M	0,2	48,9	2,5	1,3	15,4	29,5	2,2	64,2
	0,05M	+	49,6	2,3	1,3	11,5	33,6	1,7	63,6
	0,025M	+	51,0	2,0	1,4	9,3	34,3	2,0	64,8

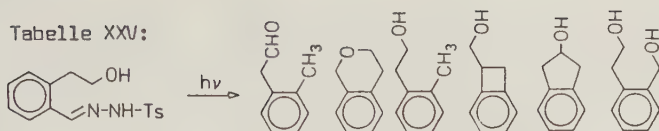


a	-	-	17,0	4,0	1,9	10,3	66,8	-	50,2
b	0,2M	0,4	43,5	3,3	1,4	20,0	30,9	0,5	36,7
	0,1M	0,4	39,9	4,0	1,7	13,8	38,6	1,6	43,7
	0,05M	0,3	40,2	4,0	1,0	12,3	40,8	1,4	47,4
	-	+	26,9	3,5	1,1	9,1	58,0	1,4	50,4
c	0,2M	0,2	49,0	3,6	1,8	22,4	21,8	1,2	60,3
	0,1M	0,5	52,7	2,9	1,5	14,2	26,5	1,7	41,8
	0,05M	0,4	55,6	1,8	1,0	11,4	27,6	2,2	47,9
	-	-	34,6	2,2	1,5	9,7	48,8	3,2	48,5

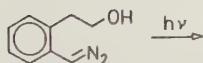
LM: Lösungsmittelgemisch / a: CH₃CH₂OH / b: CH₃CH₂OH:THF=7:3 /
c: CH₃CH₂OH:THF=1:1 / +: in Spuren vorhanden

Zusätzlich traten bei allen Reaktionen das Halbacetal 178 und das Ethylacetal 203 in wechselnden kleinen Mengen zwischen 0,7 und 2,5% auf. Dieser Produktanteil ist nicht in den angegebenen Ausbeuten enthalten.

Tabelle XXV:



LM	NaOH	<u>187</u>	<u>86</u>	<u>113</u>	<u>123</u>	<u>118</u>	<u>92</u>	?	Ausb.
a	0,2M	+	57,0	+	0,8	1,0	41,2	-	60,8
b	0,2M	+	55,0	0,3	2,0	7,8	32,7	2,2	41,5
	0,1M	+	49,8	0,3	2,0	6,2	39,6	2,1	45,7
	0,05M	-	40,5	+	1,6	5,6	50,6	1,7	44,0
	0,025M	-	32,8	0,1	1,9	5,4	57,7	2,1	41,6
c	0,2M	+	53,4	+	1,5	8,4	32,5	4,2	59,4
	0,1M	-	49,5	0,2	1,6	7,0	37,8	3,9	56,1
	0,05M	-	45,9	0,2	1,8	6,2	41,5	4,4	51,9
	0,025M	-	31,4	+	1,9	6,7	56,2	3,8	47,0

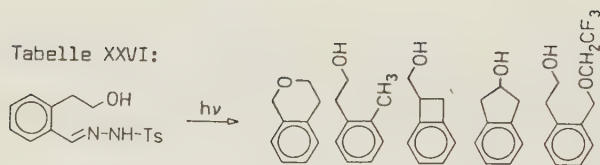


a	-	-	41,7	1,3	2,0	14,2	40,8	-	35,6
b	0,2M	+	38,0	0,3	1,5	6,4	52,2	1,6	35,4
	0,1M	+	40,6	0,5	1,7	4,3	51,9	1,0	26,4
	0,05M	-	39,9	0,4	1,3	4,8	52,6	1,0	28,9
	-	-	25,6	0,5	1,4	4,4	68,1	-	17,8
c	0,2M	+	51,9	0,7	2,0	10,7	31,5	3,2	41,8
	0,1M	+	50,5	0,3	1,8	6,9	37,3	3,2	37,5
	0,05M	-	44,8	0,2	1,4	6,7	44,0	2,9	36,4
	-	-	26,3	1,4	1,5	6,4	60,8	3,6	27,2

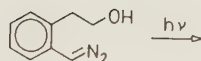
LM: Lösungsmittelgemisch / a: H₂O / b: H₂O:THF=7:3 / c: H₂O:THF=1:1 /
 +: in Spuren vorhanden

Zusätzlich traten zwischen 1,9 und 4,8% an Halbacetal 178 auf. Dieses Produkt ist in den aufgeführten Ausbeuten nicht enthalten.

Tabelle XXVI:



LM	NaOCH ₂ CF ₃	<u>86</u>	<u>113</u>	<u>123</u>	<u>118</u>	<u>188</u>	?	Ausb.
a	0,2M	39,6	-	-	-	60,4	-	50,1
b	0,2M	36,8	2,4	0,5	2,7	57,6	-	44,3
	0,1M	34,8	0,7	0,5	2,4	61,6	-	50,3
	0,05M	44,0	1,3	0,4	1,9	52,4	-	39,0
	0,025M	52,1	0,5	0,3	1,2	45,9	-	32,7
c	0,2M	39,5	0,4	1,0	4,0	54,6	0,5	51,8
	0,1M	41,6	0,4	0,8	2,7	54,2	0,3	44,2
	0,05M	55,9	0,4	0,9	2,2	40,1	0,5	29,9
	0,025M	70,8	0,5	0,5	2,2	26,0	+	24,9

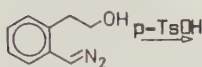


a	-	26,2	+	-	+	73,8	-	54,2
b	0,2M	34,4	+	-	+	65,6	-	63,9
	0,1M	33,3	0,7	0,3	1,3	64,4	-	58,6
	0,05M	30,6	0,2	+	0,3	68,9	-	76,5
	-	32,1	-	-	-	67,9	-	78,5
c	0,2M	35,0	0,4	0,3	2,7	60,6	1,0	56,9
	0,1M	38,2	0,6	0,4	1,5	58,8	0,5	56,2
	0,05M	31,5	0,5	0,5	3,1	63,4	1,0	59,1
	-	31,8	0,5	+	1,1	66,0	0,6	64,4

LM: Lösungsmittelgemisch / a: CF₃CH₂OH / b: CF₃CH₂OH:THF=7:3 /
c: CF₃CH₂OH:THF=1:1 / +: in Spuren vorhanden

Ferner war in allen Photolyselösungen ein wechselnder kleiner Anteil des Halbacetals 178 und Spuren des Trifluorethylacetals 205 nachzuweisen. Der Anteil des Halbacetals 178 lag zwischen 0,2 und 0,6% und ist in den angegebenen Ausbeuten nicht berücksichtigt.

Tabelle XXVII:

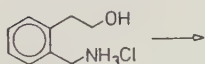


LM	ROH							Ausb.
		<u>86</u>	<u>189</u>	<u>188</u>	<u>190</u>	<u>92</u>	<u>191</u>	
b	(CH ₃) ₃ COH	46,1	-	-	-	-	53,9	36,7
c		49,8	-	-	-	-	50,2	41,0
a	CH ₃ CH ₂ OH	9,2	-	-	90,8	-	-	49,5
b		27,9	-	-	72,1	-	-	52,4
c		31,5	-	-	68,5	-	-	50,4
a	CH ₃ OH	15,2	84,8	-	-	-	-	55,2
b		27,8	72,2	-	-	-	-	50,1
c		29,6	70,4	-	-	-	-	56,2
a	H ₂ O	24,5	-	-	-	75,5	-	35,1
b		21,0	-	-	-	79,0	-	44,6
c		18,9	-	-	-	81,1	-	41,8
a	CF ₃ CH ₂ OH	32,8	-	67,2	-	-	-	60,0
b		37,2	-	62,8	-	-	-	70,7
c		45,6	-	54,4	-	-	-	50,7

LM: Lösungsmittelgemisch / a: ROH / b: ROH:THF=7:3 / c: ROH:THF=1:1

Zusätzlich traten bei allen Reaktionen kleine Mengen des Halbacetals 178 und/oder des jeweiligen Acetals 194, 203, 204 oder 205 auf. Der Anteil betrug 0,2 bis 0,5% und ist in den angegebenen Ausbeuten nicht enthalten.

Tabelle XXVIII:



			Ausbeute
	<u>86</u>	<u>92</u>	
HNO ₂	15,4	84,6	15,1
HNO ₂ , LiAlH ₄	14,4	85,6	25,0

3.7.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Zersetzung der Tosylhydrazonsalze 181 und 182 in aprotischen Medien liefert zunächst in einer Bamford-Stevens-Reaktion³¹⁾ die Diazoverbindung 183, welche unter Stickstoffabspaltung zum Carben 196 weiterreagiert.

Die Acidolyse der Diazoverbindung 183 führt wie die Diazotierung des Amins 185 zum Diazoniumion 195, welches bei einer Stickstoffabspaltung das Carbeniumion 197 bildet.

Die Photolyse des Tosylhydrazons 180 in alkoholischen Alkoholatlösungen, sowie die Belichtung der Diazoverbindung 183 in protischen Medien liefert je nach Acidität des Alkohols unterschiedliche Anteile des Carbens 196 und des Kations 197. Die Acidität verschiedener Alkohole und ihre Auswirkung auf das Reaktionsverhalten von Carbenen wurde bereits an anderer Stelle diskutiert (vgl. 3.3.3.).

Die in Tabelle XX dargestellten Reaktionen führen somit über die Diazoverbindung 183, das Carben 196 oder das Oxonium-Ylid 198 zu den Endprodukten. Bei den in den Tabellen XXVII und XXVIII angeführten Reaktionen resultieren die Produkte aus einer der kationischen Zwischenstufen 195, 197 oder 199. In den übrigen betrachteten Zersetzungen nimmt der Anteil des kationischen Reaktionsweges an der Produktbildung vom tert.-Butanol über Ethanol, Methanol und Wasser zum Trifluorethanol hin zu. Wie den Tabellen XX bis XXVIII zu entnehmen ist, treten mehrere Effekte auf, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

Die Generierung des Carbens 196 in aprotischen Lösungsmitteln führt hauptsächlich zur Bildung von 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86). Die einzige gegenüber der Cyclisierung zum Ylid 198 und der anschließenden Protonenübertragung konkurrenzfähige Reaktion ist die C-H-Insertion unter Ausbildung von 2-Indanol (118).

Wie in der Literatur beschrieben wird, sind O-H-Bindungen häufig reaktiver gegenüber Carbenen als C-H-Bindungen^{10a)106)}. Die O-H-Bindung des tert.-Butanols z.B. zeigt gegenüber Methylen eine 10,9 mal höhere Reaktivität als eine C-H-Bindung des Moleküls¹⁰⁶⁾. Die O-H-Bindungen anderer Alkohole waren noch reaktiver. So zeigte Methanol die 2,01 fache Reaktivität von tert.-Butanol.

Die bevorzugte Bildung des 5-gliedrigen Ringes bei der C-H-Insertion zu 118 gegenüber der Bildung eines 4-gliedrigen Ringes zu 123 steht im Einklang mit Literaturergebnissen²⁹⁾⁸⁷⁾.

Aus praktischen Gründen wurden bei den meisten Zersetzungsreaktionen der Diazoverbindung 183 und des Tosylhydrazons 180 Lösungen in THF hergestellt. Von diesen Lösungen wurden dann jeweils aliquote Teile für die einzelnen Umsetzungen verwendet. THF war somit häufig als Cosolvens anwesend.

Wie Untersuchungen mit unterschiedlichen THF-Anteilen zeigten, treten bedingt durch das THF zwei zusätzliche Effekte auf.

Zum einen ist ein Verdünnungseffekt zu beobachten. Mit steigendem THF-Anteil wird die intramolekulare Reaktion zu 86 gegenüber der intermolekularen Addition des alkoholischen Solvens bevorzugt.

Zum anderen ist ein leichter Effekt aufgrund der Polaritätsänderung im Reaktionsmedium zu beobachten.

Bei den Reaktionen in Wasser wird zusätzlich die Löslichkeit der Diazoverbindung 183 erhöht. Dies wirkt sich allerdings im Vergleich zu 2-[2-Methoxyethyl]phenyldiazomethan (99) nur geringfügig aus, da die Aggregatbildung⁸⁸⁾ wegen besserer Löslichkeit von 183 in reinem Wasser nicht so entscheidend ist wie bei 99.

Betrachtet man nun die Acidolysen der Diazoverbindung 183, so scheint das Verhältnis aus inter- und intramolekularer Addition der O-H-Funktion in den reinen Alkoholen hauptsächlich durch die Nucleophilie des entsprechenden Solvens bestimmt zu werden. Die Nucleophilie steigt vom Trifluorethanol zum Ethanol hin an. In der gleichen Richtung nimmt der Anteil des Produktes aus einer intermolekularen Reaktion von 67,2 auf 90,8% zu. Mit THF-Zusatz wird dieser Trend bedeutend abgeschwächt.

Beim tert.-Butanol dürften sterische Faktoren die intermolekulare Reaktion behindern, sodaß hier ein erhöhter Anteil des intramolekularen Produktes 86 zu verzeichnen ist.

Die Verlängerung der ortho-Seitenkette um eine Methylengruppe beim Übergang vom 2-Hydroxymethyl- zum 2-[2-Hydroxyethyl]-System ermöglicht also die Bildung eines cyclischen Oxoniumions 199 aus dem Carbeniumion 197 bzw. dem Diazoniumion 195.

Durch die veränderten sterischen Gegebenheiten kann die O-H-Funktion der ortho-Seitenkette das kationische Zentrum angreifen, ohne daß dieses vorher um die exocyclische C-C-Bindung rotieren muß. Wie bereits diskutiert, war dies beim 2-Hydroxymethyl-System nicht möglich, und das Oxoniumion 74 wurde aus den Vorstufen 72 und 68 nicht gebildet.

Auch bei der Photolyse der Diazoverbindung 183 in protischen Lösungsmitteln zeigt sich ein Verdünnungseffekt durch das Cosolvens THF. So nimmt das Verhältnis aus inter- und intramolekularer Reaktion von 2,82 in reinem Trifluorethanol auf 2,08 in einem 1:1-Gemisch aus THF und Trifluorethanol ab.

Tabelle XXIX:

	ROH:THF	ROH:THF	ROH
	1:1	7:3	
(CH ₃) ₃ COH	0,7	0,9	-
CH ₃ CH ₂ OH	1,4	2,2	3,9
CH ₃ OH	2,1	2,9	3,5
H ₂ O	2,3	2,7	(1,0)
CF ₃ CH ₂ OH	2,1	2,1	2,8

Die geringe Acidität des tert.-Butanols im Vergleich zu den anderen Alkoholen bedingt, daß hier der größte Anteil an Carbenreaktion zu finden ist. Da die Affinität des tert.-Butanols zu Carbenen ebenfalls relativ gering ist⁽³⁴⁾⁵⁹⁾¹⁰⁶⁾, tritt hier die intramolekulare Reaktion über das Oxonium-Ylid 198 zu 86 bevorzugt auf. Der Übergang zu Ethanol und Methanol bringt eine Erhöhung der Affinität des Lösungsmittels zum Carben⁽³⁴⁾⁵⁹⁾¹⁰⁶⁾ und damit eine Vergrößerung des Anteils der intermolekularen Reaktion an der Produktbildung mit sich. Andererseits nimmt in der gleichen Richtung die Acidität des Alkohols und damit der Anteil der kationischen Reaktion zu. Wie die Acidolysen der Diazoverbindung 183 zeigten, nimmt beim kationischen Reaktionsweg der Anteil des Solvensangriffes mit fallender Nucleophilie des Alkohols ab, sodaß das Ausmaß der intermolekularen Reaktion beim Übergang

von Ethanol zu Methanol und schließlich zum Trifluorethanol kleiner wird.

Die beiden Effekte sind somit gegenläufig.

Dies bewirkt, daß das Verhältnis aus inter- und intramolekularer Reaktion ausgehend von tert.-Butanol zunächst größer wird und sich zum Trifluorethanol hin wieder verringert.

Der Zusatz von Base zur Reaktionslösung verringert den Anteil der intermolekularen Reaktion gegenüber der intramolekularen Reaktion, wie aus Tabelle XXX ersichtlich.

Tabelle XXX:



c_B	0,2M	0,1M	0,05M	-
$(CH_3)_3COH$	0,2	0,4	0,3	0,7
CH_3CH_2OH	0,4	0,5	0,5	1,4
CH_3OH	0,9	1,1	1,4	2,1
H_2O	0,6	0,7	1,0	2,3
CF_3CH_2OH	1,7	1,5	2,0	2,1

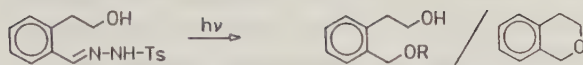
c_B : Basenkonzentration; ROH:THF= 1:1

Dies kann mehrere mögliche Ursachen haben.

Einerseits kann der Zusatz von Alkoholat zur teilweisen Deprotonierung der O-H-Funktion in der ortho-Seitenkette und damit zur Erhöhung der Nucleophilie führen.

Andererseits sollte mit steigender Basenkonzentration die Beteiligung der kationischen Zwischenstufen 195, 197 und 199 zurückgehen, was eine verstärkte Bildung des Oxonium-ylids 198 und damit des Cyclisierungsproduktes 86 zur Folge haben dürfte.

Tabelle XXXI:



$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	1,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,3
CH_3OH	3,0
H_2O	0,7
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,5



$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	0,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,0
CH_3OH	1,6
H_2O	8,6
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	57,4

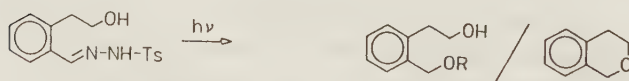
Die Basenkonzentration belief sich in allen Fällen auf 0,2mol/l.
THF wurde nicht zugesetzt.

Ein Vergleich der Photolysen der Tosylhydrazone 180 und 58 in 0,2M alkoholischen Alkohollösungen zeigt, daß die Bildung des Sechsring-Oxonium-Ylids 198 gegenüber der Bildung des Fünfring-Ylids 73 benachteiligt ist. Das Verhältnis aus inter- und intramolekularer Reaktion ist bei der Belichtung von 180 in tert.-Butanol, Ethanol bzw. Methanol 2,5, 2,3 bzw. 1,9 mal so groß wie bei der Zersetzung von 58. In Wasser und Trifluorethanol kehren sich die Verhältnisse um, da nun die kationischen Zwischenstufen überwiegen.

Die zusätzliche Methylengruppe in der ortho-Seitenkette beim Übergang vom 2-Hydroxymethylphenylcarben (71) zum 2-[2-Hydroxyethyl]phenylcarben (196) bewirkt somit eine verringerte Bildungstendenz des Oxonium-Ylids 198 gegenüber dem Ylid 73. Dagegen cyclisiert das Benzylkation 197 in erheblichem Ausmaß. Die entsprechende Reaktion des Carbeniumions 72 zum Oxoniumion 74 erfolgte nicht.

Die Zersetzung des Tosylhydrazons 180 bzw. der Diazoverbindung 183 in Gegenwart überschüssiger Base bringt zusätzlich zu dem bereits beschriebenen einen noch viel gravierenderen Baseneffekt mit sich. Die Insertion in die C-H-Bindungen α -ständig zur O-H-Funktion der ortho-Seitenkette wird in tert.-Butanol beim Zusatz von Kalium-tert.-butanolat drastisch verstärkt. In ethanolischen Natriummethanolat-Lösungen ist ebenfalls noch eine erhebliche Zunahme der α -C-H-Insertion zu beobachten. In den acideren Medien Methanol, Wasser und Trifluorethanol ist nur noch ein leichter bzw. kein Effekt mehr zu verzeichnen. Die C-H-Insertion in die C-H-Bindung α -ständig zur Hydroxylgruppe ist somit nicht nur von der Basenkonzentration sondern auch von der Stärke der jeweiligen Base abhängig. Eine einschneidende Veränderung der Produktverhältnisse zeigt sich nur bei den stärksten verwendeten Basen, Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol und Natriummethanolat in Ethanol. Eine mögliche Erklärung für diese Ergebnisse wäre, daß die Deprotonierung der Alkoholfunktion im Molekül für den geänderten Reaktionsverlauf verantwortlich ist.

Tabelle XXXII:



C_B	0,2M	0,1M	0,05M	0,025M
$(CH_3)_3COH$	0,4	0,7	3,5	5,1
CH_3CH_2OH	2,8	4,7	6,5	8,0
CH_3OH	10,5	11,2	16,4	22,5

C_B : Basenkonzentration; ROH:THF= 1:1

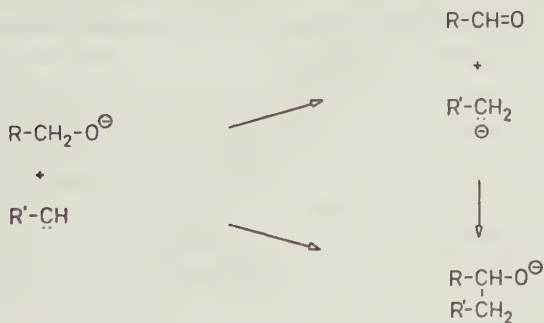
A.Oku und seine Mitarbeiter fanden bei der Reaktion von Carbenen und Carbenoiden mit Lithium- bzw. Kaliumalkoxiden ein Phänomen, das sie als den oxyanionischen Effekt bezeichneten⁽¹⁰⁷⁾⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾. Die Autoren untersuchten z.B. das Reaktionsverhalten von Lithium- bzw. Kaliumbenzylalkoholat und -2-phenylethanolat^{(107)(108a)} gegenüber

Carbenen oder erzeugten Carben und Alkoholat im gleichen Molekül um einen Ringschluß zu erhalten¹⁰⁹⁾. In allen betrachteten Fällen fanden sie stark erhöhte Anteile des Insertionsproduktes in die C-H-Bindung α -ständig zum Alkoholat-Anion. Bei manchen Umsetzungen erhielten sie sogar ausschließlich dieses Produkt.

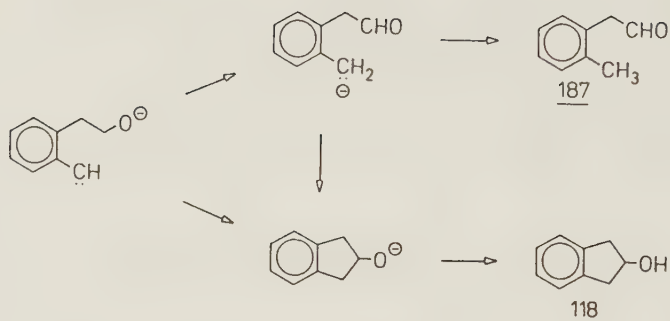
A.Oku und seine Mitarbeiter gaben 2 mögliche Mechanismen für diese Reaktion an¹⁰⁸⁾.

Einerseits kann das Carben bzw. Carbenoid direkt in die C-H-Bindung insertieren. Diesen konzertierten Mechanismus favorisieren die Autoren für primäre Alkoxide^{108a)}.

Andererseits könnte das Carben zunächst ein Hydridion abstrahieren, um anschließend mit der gebildeten Carbonylverbindung zu rekombinieren. Für die Reaktion sekundärer Alkoxide wiesen die Autoren diesen Reaktionsweg nach. Die Insertion von Carbenoiden in die α -C-H-Bindung von Kaliummentholat erfolgte nicht stereospezifisch^{108a)}.



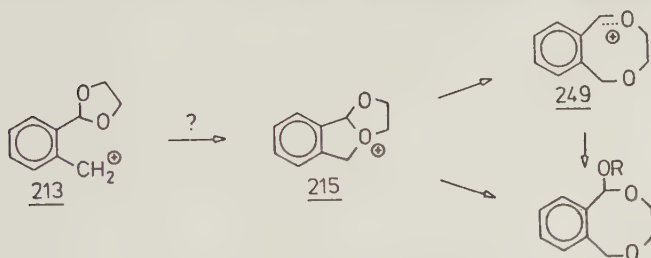
Überträgt man diese Ergebnisse auf das hier betrachtete System, so wird die drastische Erhöhung des Anteils an 2-Indanol (118) am Produktgemisch verständlich. Das Auftreten von 2-Tolylacetaldehyd (187) spricht zumindest für eine Beteiligung des Hydrid-Abstraktions-Rekombinations-Mechanismus. In welchem Maße die einzelnen Reaktionswege beschriftet werden, kann hier letztlich nicht geklärt werden.



Die photosensibilisierte Zersetzung der Diazoverbindung 183 zeigt deutlich, daß die Erhöhung des Anteils an 118 nicht auf eine Abstraktion-Rekombination des Triplettcarbens zurückgeführt werden kann. Die relative Ausbeute aller Verbindungen mit Ausnahme des Wasserstoffabstraktionsproduktes 113 wurde mit steigender Sensibilisatorkonzentration stark herabgesetzt.

3.8. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]phenylcarben (212)

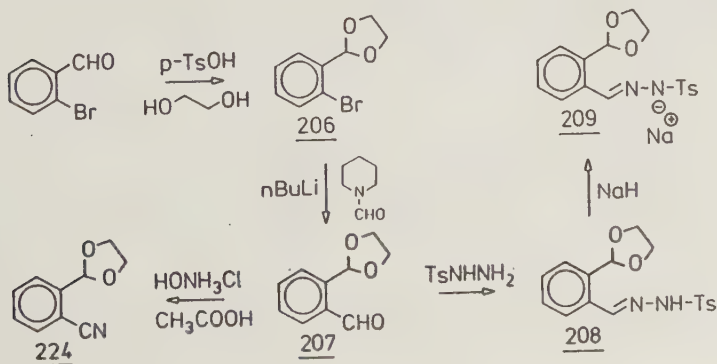
Beim 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]-System würde einem intermediär auftretenden Oxoniumion 215 eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit geboten. Eine Umlagerung könnte zum Carboxoniumion 249 führen.



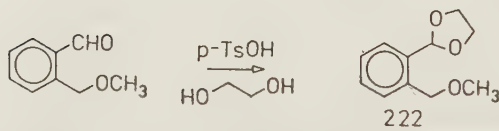
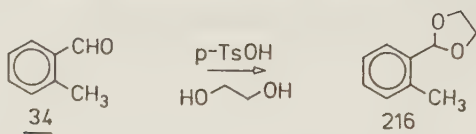
Der Angriff eines Nucleophils würde anders als bei den bisher betrachteten Trialkyloxoniumionen 13, 48, 88, 104, 137 und 169 zu einem cyclischen Acetal führen.

3.8.1. Synthesen

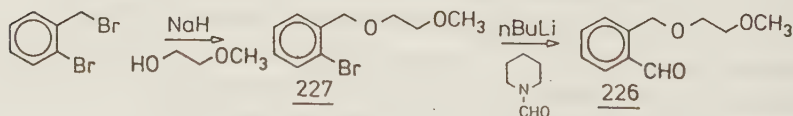
Nach der säurekatalysierten Acetalisierung von 2-Brombenzaldehyd¹¹⁰⁾ zu 206 wurde dieses mit n-Butyllithium lithiiert und mit N-Formylpiperidin zum Aldehyd 207¹¹⁰⁾ umgesetzt. 207 konnte nach den üblichen Methoden ins Tosylhydrazon 208 und dieses ins Natriumsalz 209 überführt werden. Mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig konnte man aus dem Aldehyd 207 das Nitril 224¹¹⁵⁾ gewinnen.



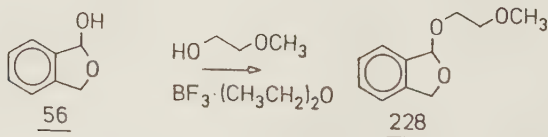
Durch Acetalisierung von 2-Methylbenzaldehyd (34) bzw. 2-Methoxymethylbenzaldehyd¹¹³⁾ waren die Verbindungen 216¹¹²⁾ bzw. 222 zugänglich.



Eine Williamson-Synthese ausgehend von 2-Brombenzylbromid und Ethylenglykolmonomethylether führte zu 227, welches mit $n\text{-Butyllithium}$ und $N\text{-Formylpiperidin}$ zu 226 formyliert werden konnte.



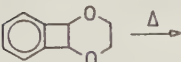
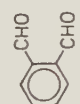
Das Acetal 228 wurde durch Bortrifluorid-katalysierte Umsetzung des Halbacetals 56 mit Ethylenglykolmonomethylether dargestellt.



3.8.2. Reaktionen

Das Tosylhydrazonnatriumsalz 209 wurde bei Temperaturen zwischen 280 und 350°C thermolysiert, sowie bei Raumtemperatur in Diglyme photolysiert (Tabelle XXXIII). 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218) und 6,8-Dioxa-3,4-benzobicyclo[3.2.1]oktan (219), sowie 1-Methoxy-1,2,3,4,5,6-hexahydro-2,5-benzodioxocin (220) und 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzyltrifluorethylether (221) wurden mit Hilfe der HPLC isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Zur Identifizierung weiterer Produkte dienten die oben (3.8.1.) erwähnten Vergleichssubstanzen. Bei den Thermolysen trat mit steigender Temperatur ein erhöhter Anteil an o-Phthaldialdehyd (225) auf. Da der Anteil an 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218) gleichzeitig abnahm, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei 225 um ein Folgeprodukt von 218 handelt. 218 wurde deshalb einer Flow-Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 550 und 700°C unterworfen. In Tabelle XXXIV sind die Ergebnisse dieser Reaktionen zusammengefaßt.

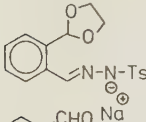
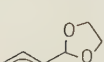
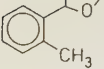
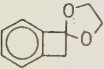
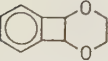
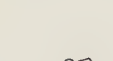
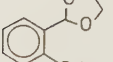
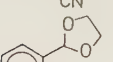
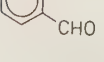
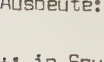
Tabelle XXXIV:

Tabelle XXXIV:			
			
	<u>225</u>	<u>218</u>	Ausbeute
550°C	37,0	63,0	42,8
620°C	89,5	10,5	33,3
700°C	90,9	9,1	10,0

Mit steigender Temperatur trat in zunehmendem Ausmaß ein polymerer, nicht verdampfbarer und unlöslicher Rückstand im Thermolyserohr auf. Die angegebenen Ausbeuten umfassen alle GC-flüchtigen Substanzen im Pyrolysegemisch.

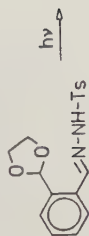
Das Tosylhydrazon 208 wurde in alkoholischen Natriumalkoholatlösungen belichtet. Sowohl die Tosylhydrazonkonzentration als auch die Basenkonzentration wurde in methanolischer Lösung variiert. Hierdurch wurden die Anteile der Verbindungen 220 und 222 verändert. Die Ergebnisse der Zersetzungsreaktionen des Tosylhydrazons 208 sind in Tabelle XXXV dargestellt.

Tabelle XXXIII:

 $\xrightarrow{\text{Na}^+}$	Δ , 350°C	Δ , 320°C	Δ , 300°C	Δ , 280°C	hv, Diglyme
 <u>225</u>	24,4	28,7	28,3	6,9	-
 ?	5,4	3,2	1,5	4,1	+
 <u>216</u>	1,8	1,9	2,9	3,4	1,0
 <u>217</u>	0,3	0,3	0,5	0,6	-
 <u>218</u>	35,8	38,7	57,7	68,2	66,1
 <u>219</u>	10,0	9,5	6,7	9,7	6,6
 ?	0,8	1,0	+	0,6	-
 ?	2,5	3,1	1,2	1,7	-
 ?	3,3	2,1	1,2	1,5	-
 ?	6,2	2,6	+	0,5	-
 <u>224</u>	9,5	8,9	+	2,4	-
 <u>207</u>	+	+	-	0,4	26,3
Ausbeute:	66,3	23,7	35,9	40,0	17,3

+: in Spuren vorhanden

Tabelle XXXV:



	c_B	c_T	?	<u>216</u>	<u>217</u>	<u>218</u>	<u>219</u>	<u>220</u>	<u>221</u>	<u>207</u>	<u>222</u>	Ausbeute
CH_3OH	0,4	0,025	0,9	0,5	0,7	7,0	0,7	42,6	-	+	47,6	63,8
	0,2	0,05	1,0	0,3	0,3	3,6	0,9	21,5	-	3,5	68,9	44,6
		0,0375	1,5	0,5	0,6	6,5	1,0	41,2	-	1,0	47,7	43,9
		0,025	0,9	0,5	0,6	6,4	0,8	42,1	-	0,7	48,0	61,1
		0,0125	1,1	0,6	0,7	7,8	1,1	42,9	-	-	45,8	63,5
	0,1	0,025	+	0,1	0,2	2,1	+	17,0	-	2,8	77,8	59,3
	0,05	0,025	+	0,1	0,2	1,8	+	12,4	-	2,5	83,0	36,1
CF_3CH_2OH	0,2	0,025	-	-	-	1,8	-	-	98,2	-	-	60,6

+: in Spuren vorhanden

 c_B : Basenkonzentration in mol/l c_T : Tosylhydrazonkonzentration in mol/l

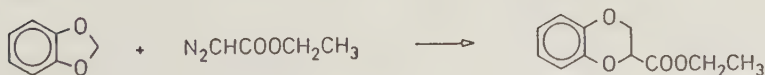
3.8.3. Diskussion der Ergebnisse

Da die Thermolyse von 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218) ausschließlich den Dialdehyd 225 liefert, kann man 225 auch bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 209 als Folgeprodukt von 218 ansehen. Berücksichtigt man dies, so erhält man bei der Photolyse von 209 in Diglyme und bei der Vakuumthermolyse von 209 sehr ähnliche Ergebnisse. Die Belichtung in Diglyme führt hauptsächlich zu 218, welches durch eine Stevens-Umlagerung aus dem intermediär gebildeten Oxonium-Ylid 214 resultiert.

C.D.Gutsche und M.Hillman¹¹⁹⁾ fanden bei der Photolyse von Diazoessigsäureethylester in Gegenwart von Benzaldehyd- bzw. Acetophenon-ethylenglykolacetal analoge Produkte, die durch ein intermediär auftretendes Oxonium-Ylid und eine anschließende Stevens-Umlagerung erklärbar sind.



Auch A.U.Johnson, A.Langemann und J.Murray¹²⁰⁾ erhielten bei der Reaktion von Diazoessigsäureethylester mit einem Fünfringacetal die entsprechende Ringerweiterung zum 1,4-Dioxan-Gerüst.



Die Photolyse von 209 in Diglyme lieferte ferner einen recht hohen Anteil des Aldehyds 207, der in einer Oxidation des Carbens 212⁴⁶⁾ oder der Diazoverbindung 210 durch vorhandene Sauerstoffspuren gebildet wird. Zusätzlich findet man 219, das aus einer C-H-Insertion des Carbens in eine Methylengruppe des Fünfringacetals hervorgeht.

Bei der lösungsmittelfreien Thermolyse bietet sich ein ähnliches Bild. Die Hauptprodukte sind 218 und sein direktes Folgeprodukt 225. Daneben treten in größeren Anteilen noch das Insertionsprodukt 219 und bei höheren Temperaturen das Nitril 224 auf.

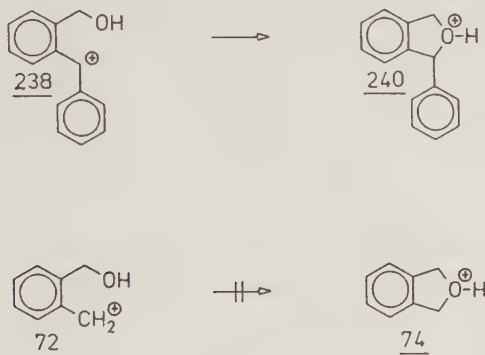
Bei der Photolyse des Tosylhydrazons 208 in methanolischer Natrium-methanolatlösung ist ein ausgeprägter Baseneffekt zu beobachten. Das Verhältnis der beiden Hauptprodukte 222 und 220, die beide durch den Lösungsmittelangriff auf eine der kationischen Zwischenstufen gebildet werden, ändert sich mit der Basenkonzentration drastisch. Mit steigender Basenkonzentration nimmt der Anteil an 220 stark zu. Ebenso erhöht sich die Menge an 218, das aus einer Stevens-Umlagerung des Oxonium-Ylids 214 resultiert.

Da 222 aus dem Diazoniumion 211, dem Carbeniumion 213 oder dem Oxoniumion 215, 220 dagegen nur aus einem der Oxoniumionen 215 oder 249 hervorgehen kann, dürfte der vergrößerte Anteil an 220 auf eine stärkere Beteiligung des Ylids 214 an der Produktbildung zurückzuführen sein. Ferner legen die Ergebnisse den Schluß nahe, daß das Oxoniumion 215 nur durch Protonierung des Oxonium-Ylids 214 und nicht durch eine direkte Cyclisierung des Carbeniumions 213 gebildet wird.

In die gleiche Richtung weisen die Resultate der Photolyse von 208 in Trifluorethanol. Der Restanteil von 1,8% 218 zeigt, daß die Acidität des Reaktionsmediums nicht ausreicht, um durch Abfangen der Diazoverbindung 210 bzw. des Carbens 212 die Bildung des Ylids 214 vollständig zu unterdrücken. Warum kein zu 220 analoges Produkt gefunden wurde, bleibt unklar.

3.9. 2-Hydroxymethyldiphenylcarben (237)

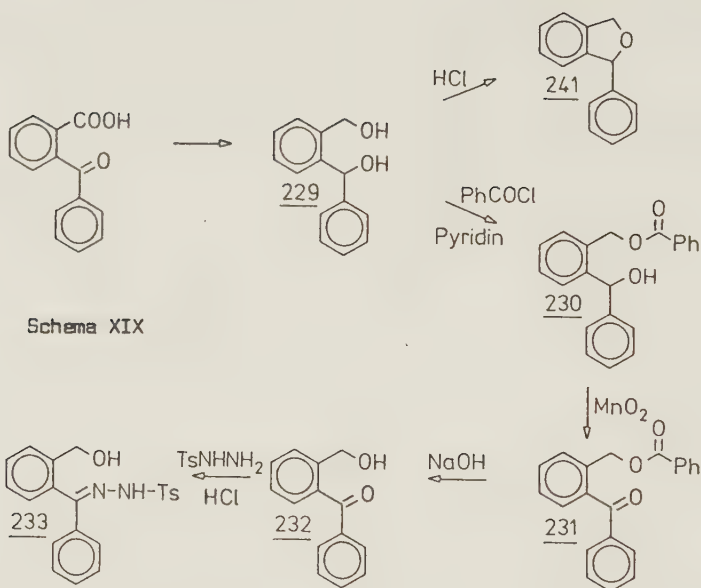
Die Einführung eines zweiten Phenylrestes am reaktiven Zentrum sollte bei einem intermediär auftretenden Carbeniumion 238 die Rotation um die exocyclische C-C-Bindung im Vergleich zum 2-Hydroxymethylbenzylkation (72) erleichtern und damit einen nucleophilen Angriff der ortho-ständigen Hydroxylfunktion ermöglichen.



3.9.1. Synthesen

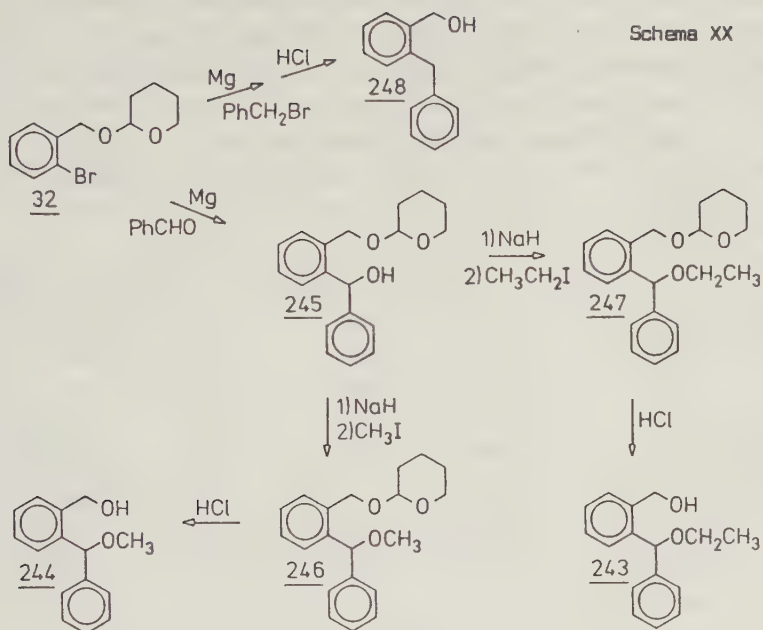
Reduktion von 2-Benzoylbenzoesäure mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das Diol 229¹¹⁶⁾, welches mit Benzoylchlorid und Pyridin in das Monobenzoat 230 überführt wurde^{116a)}. Oxidation mit Mangandioxid und anschließende Verseifung führte zu 2-Hydroxymethylbenzophenon (232)^{116a)}. 232 wurde säurekatalysiert mit Tosylhydrazid zum Tosylhydrazon 233 umgesetzt.

Behandelte man das Diol 229 mit konzentrierter Salzsäure, so erhielt man 1-Phenyl-1,3-dihydroisobenzofuran (241).



Die Grignard-Reaktion von 2-Brombenzyltetrahydropyranylether (32) und Benzaldehyd ergab den Alkohol 245, welcher durch Williamson-Synthesen in den Methylether 246 bzw. den Ethylether 247 überführt wurde. Abspaltung der Schutzgruppe mit Hilfe von methanolischer Salzsäure führte zu 2-Hydroxymethylbenzhydrylmethylether (244) bzw. 2-Hydroxymethylbenzhydrylethylether (243).

Die Umsetzung von 32 mit Magnesium und Benzylbromid sowie die anschließende Abspaltung des Tetrahydropyranylrestes lieferte 2-Benzylbenzylalkohol (248).



3.9.2. Reaktionen

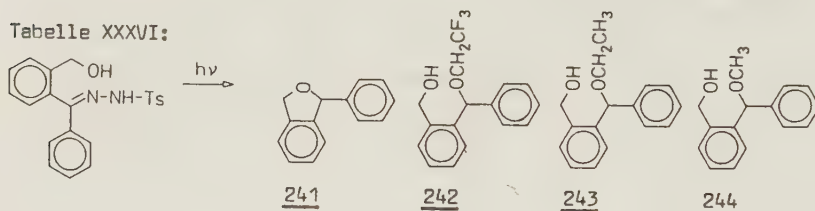
Das Tosylhydrazon **233** wurde in alkoholischen Natriumalkoholatlösungen belichtet. Die Alkoholatkonzentration wurde zwischen 0,05M und 0,4M variiert. Die Produktverteilung zeigte keine signifikante Basenabhängigkeit. Die gaschromatographische Analyse wurde durch die Struktur der Moleküle (hohe Molmasse und eine polare O-H-Funktion) erschwert. Es traten Signalverbreiterungen auf, die vor allem bei kleinen Substanzkonzentrationen die Genauigkeit der Integration verringert haben dürften.

Das Diol **229** wurde in Trifluorethanol, Methanol und Ethanol acidolysiert. In Trifluorethanol änderte man die Säurekonzentration zwischen

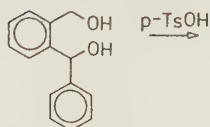
0,2M und 10^{-4} M. Bei allen Reaktionen wurde 241 als einziges Produkt bereits nach 1 Minute mit etwa 90% Ausbeute gefunden. In Methanol wurde die Säurekonzentration zwischen 0,125M und 1,0M variiert. Mit höheren Säurekonzentrationen trat eine Beschleunigung der Reaktion ein. In Ethanol erzielte man selbst bei einer Säurekonzentration von 1,0M nach 48 Stunden nur einen Umsatz von 4,4%.

Tabelle XXXVI enthält jeweils den Mittelwert aus mehreren Ansätzen.

Tabelle XXXVI:

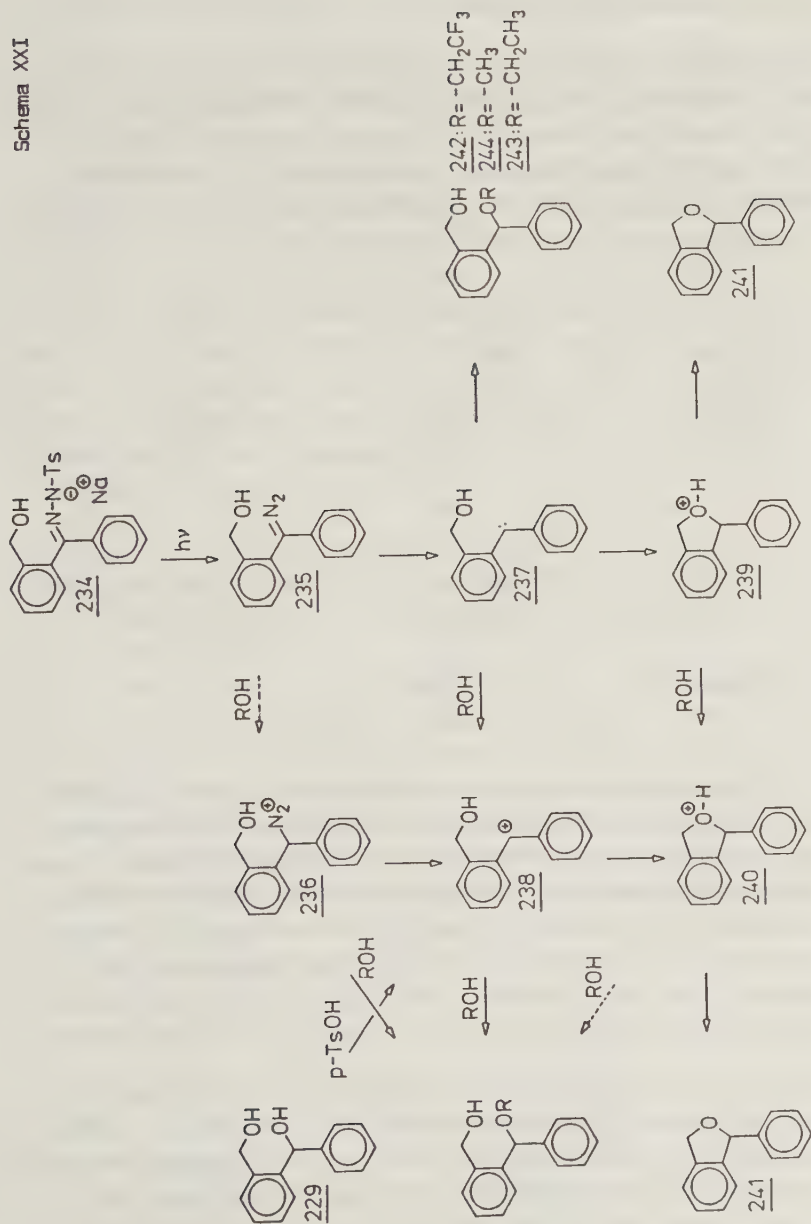


CH ₃ CH ₂ OH	57,6	-	42,4	-
CH ₃ OH	61,9	-	-	38,1
CF ₃ CH ₂ OH	90,3	9,7	-	-



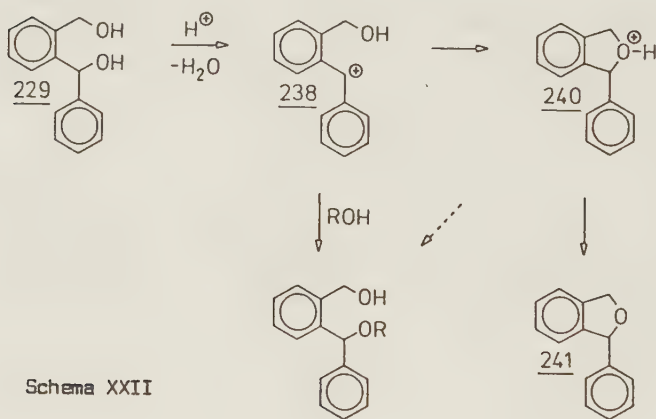
CH ₃ CH ₂ OH	70,5	-	29,5	-
CH ₃ OH	70,7	-	-	29,3
CF ₃ CH ₂ OH	100,0	-	-	-

Schema XXI



3.9.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Acidolyse des 2-Hydroxymethylbenzhydrols (229) sollte zunächst durch Protonierung und Dehydratisierung das Carbeniumion 238 liefern, welches dann intra- oder intermolekular nucleophil angegriffen werden kann. Der intramolekulare Angriff führt über das Oxoniumion 240 zum Cyclisierungsprodukt 241 und die intermolekulare Reaktion zum jeweiligen Ether 242, 243 bzw. 244.



Schema XXII

In Trifluorethanol erbringt die Acidolyse ausschließlich 241. Beim Übergang zu Methanol und Ethanol nimmt der Anteil an 241 zugunsten des intermolekularen Produktes ab. Dieses Reaktionsverhalten dürfte in der steigenden Nucleophilie des betreffenden Alkohols begründet sein. Die Nucleophilie des Trifluorethanol reicht vermutlich nicht aus, um mit dem im Molekül befindlichen benzyllischen Alkohol in nennenswertem Umfang konkurrieren zu können. In Ethanol dagegen werden immerhin schon fast 30% des Ethylethers 243 gefunden.

Betrachtet man die Ergebnisse der Photolysen des Tosylhydrazons 233 in alkoholischen Natriumalkoholatlösungen, so bietet sich ein ähnliches Bild. Auch hier sinkt der Anteil des Cyclisierungsproduktes 241 mit wachsender Nucleophilie des verwendeten Lösungsmittels. Man findet jedoch eine stärkere Beteiligung der intermolekularen Reak-

tion als bei den Acidolysen von 229. Dies könnte mehrere Ursachen haben.

Wie bereits diskutiert, erfolgt die Produktbildung bei der Photolyse von Tosylhydrazonen und Diazoverbindungen in protischen Lösungsmitteln je nach Acidität des Mediums teils aus Carbenen, teils aus kationischen Zwischenstufen, hier dem Diazoniumion 236, dem Carbeniumion 238 bzw. dem Oxoniumion 240. Das alkoholische Lösungsmittel dient als Protonenquelle. Bei der Bildung von 236, 238 bzw. 240 sollte somit immer das entsprechende Gegenion in der Nähe des reaktiven Zentrums zu finden sein. Dieses könnte nun mit der in der ortho-Seitenkette befindlichen O-H-Funktion um das soeben gebildete Kation konkurrieren. Zusätzlich wird die Nucleophilie des gesamten Reaktionsmediums durch die Anwesenheit überschüssigen Alkohols gegenüber den Acidolyselösungen erhöht, was ebenfalls die intermolekulare Reaktion begünstigen sollte.

Ein Vergleich der Ergebnisse verdeutlicht, daß die zusätzliche Phenylgruppe am reaktiven Zentrum eine drastische Änderung des Reaktionsverhaltens im Verhältnis zum 2-Hydroxymethyl-System mit sich bringt.

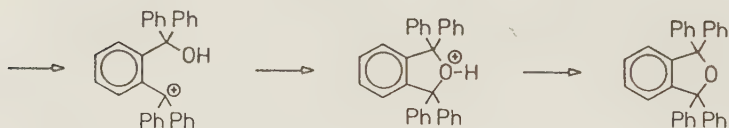
Im Gegensatz zum 2-Hydroxymethylbenzylkation (72), welches nicht zum entsprechenden Oxoniumion 74 reagiert, cyclisiert das 2-Hydroxymethyldiphenylmethylkation (238) sehr bereitwillig zu 240. Mit zunehmender Beteiligung der nicht protonierten Zwischenstufen in Alkoholen geringerer Acidität gleichen sich die Befunde an. Dies deutet darauf hin, daß sich das Reaktionsverhalten des Carbens 237 bzw. des Ylids 239 im Vergleich zu 71 und 73 nur wenig ändert.



Die unterschiedliche Cyclisierungsbereitschaft der Carbeniumionen 238 und 72 dürfte hauptsächlich auf die zusätzliche Stabilisierung von 238 gegenüber 72 zurückzuführen sein.

Die Resonanzstabilisierung durch den zweiten aromatischen Ring sollte die Rotationsbarriere um die exocyclische C-C-Bindung am orthosubstituierten Ring herabsetzen und so die Bildung von 240 ermöglichen.

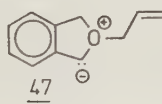
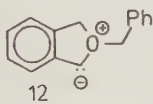
Ein ähnliches Verhalten wurde bereits beim Triphenylmethylkation beobachtet¹¹⁸⁾, bei dem jedoch sterische Faktoren stärker in den Vordergrund treten.



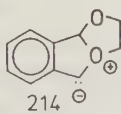
4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Bildung und Reaktionsweise cyclischer Oxonium-Ylide anhand der intramolekularen Addition von Phenylcarbenen an eine Alkohol-, Ether- oder Acetalfunktion in der ortho-Seitenkette zu untersuchen.

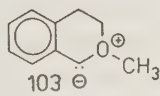
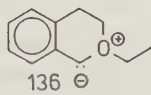
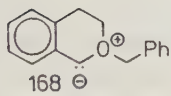
Generierung des 2-Benzoyloxymethylphenylcarbens (10) und des 2-Allyloxymethylphenylcarbens (45) unter aprotischen Bedingungen liefert zu 73% bzw. 70% die Oxonium-Ylide 12 bzw. 47, die sich durch eine Stevens-Umlagerung zu den 1-substituierten 1,3-Dihydroisobenzofuranen 18 und 51 stabilisieren.



Die Reaktion des 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]phenylcarbens (212) führt zum Ylid 214. Die Beteiligung der Ylidzwischenstufe an der Produktbildung wird auf etwa 90% erhöht, da zwei äquivalente Sauerstoffatome zur Verfügung stehen.

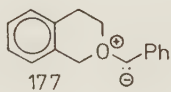


Erzeugt man die 2-[2-Alkyloxyethyl]phenylcarbene 166, 134 und 101 in aprotischen Medien, so erhält man die entsprechenden Oxonium-Ylide 168, 136 und 103.



Die Verbindungen 136 und 103 sind bei den jeweiligen Umsetzungen kaum an der Produktbildung beteiligt, da durch die geringe Wanderungstendenz normaler Alkylgruppen bei der Stevens-Umlagerung eine effektive Stabilisierungsmöglichkeit fehlt.

Ein Vergleich der Reaktionen der Carbene 10 und 166 zeigt, daß die Bildung fünfgliedriger Oxonium-Ylide wie 12 leichter erfolgt als die Bildung sechsgliedriger Ylide wie 168. Trotzdem ist die Cyclisierung von 2-[2-Benzyloxyethyl]phenylcarben (166) zum Oxonium-Ylid 168 günstiger als die intermolekulare Addition von Phenylcarben an 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) unter Ausbildung des Ylids 177.

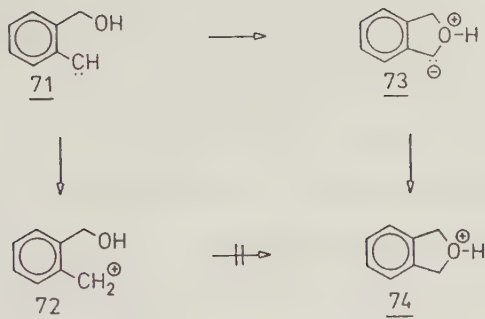


Im intermolekularen Fall überwiegen andere Reaktionen wie die C-H-Insertion bedeutend stärker als bei der Generierung von 166.

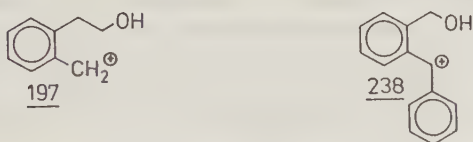
In protischen Medien besteht mit der Protonierung und dem darauffolgenden nucleophilen Solvensangriff eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Oxonium-Ylide. Da die Protonierung aber auch schon früher auf der Stufe des Carbens oder gar der Diazoverbindung erfolgen könnte, muß hier zusätzlich die Reaktion der entsprechenden Kationen untersucht und mit der Reaktion der Carbene verglichen werden.

Generierung des 2-Hydroxymethylphenylcarbans (71) und des 2-Hydroxymethylbenzylkations (72) zeigt, daß das Oxoniumion 74 zwar durch eine Protonierung des aus 71 gebildeten Ylids 73, aber nicht durch die direkte Cyclisierung von 72 gebildet wird.

Dieses Phänomen läßt sich durch die beim Benzylkation 72 erheblich größere Rotationsbarriere um die exocyclische C-C-Bindung erklären. Ohne Drehung um diese Bindung kann das kationische Zentrum nicht unter Bildung des fünfgliedrigen Oxoniumions 74 angegriffen werden.



Der Übergang zum 2-[2-Hydroxyethyl]benzylkation (197) bzw. zum 2-Hydroxymethyldiphenylmethylikation (238) ermöglicht die Cyclisierung zu den jeweiligen Oxoniumionen 199 bzw. 240.



Beim Kation 197 ist die Beweglichkeit der Hydroxyfunktion durch die gegenüber 72 um eine Methylengruppe verlängerte Seitenkette so sehr erhöht worden, daß der nucleophile Angriff ohne vorherige Rotation des sp^2 -Kohlenstoffs erfolgen kann. In 238 wird durch die zusätzliche Resonanzstabilisierung die Rotationsbarriere um die exocyclische C-C-Bindung herabgesetzt und so die Bildung von 240 ermöglicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

5. Allgemeines

5.1. Geräte und Betriebsbedingungen

5.1.1. Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte:	Perkin Ellmer F20, F22; Siemens Sichromat I/II
Trägergas:	Stickstoff (F20, F22), Wasserstoff (Sichromat I/II), Eingangsdruck 0,5- 2,0bar
Durchfluß:	ca. 1ml/min
Splitverhältnis:	ca. 1/100
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulentemperatur:	jeweils angegeben
Säulen:	Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,23- 0,38mm; Länge und Belegungsmaterial sind jeweils angegeben

Injektor- und Detektortemperatur lagen in der Regel um 20- 30°C über der Säulentemperatur, bei Temperaturprogrammen um 20- 30°C über der Endtemperatur.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben und/ oder nach präparativer Abtrennung durch Auswertung spektroskopischer Daten. Die Retentionszeiten sind in Sekunden (s) angegeben und beziehen sich auf die Zeit zwischen Einspritzung und Peakmaximum. Die relativen Produktanteile bestimmte man anhand der Peakflächen, die durch elektronische Integration (Dialog 308 Computing Integrator, Perkin Elmer Minigrator M-2, Siemens-Integrationssystem) ermittelt wurden. Absolutausbeuten wurden durch Vergleich der Produktpeakfläche mit der Peakfläche eines inneren Standards bestimmt.

5.1.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Gerät:	Varian Aerograph 920
Trägergas:	Stickstoff
Durchfluß:	120- 150ml/min

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Säulentemperatur: jeweils angegeben
Säulen: gepackte Glassäulen, Durchmesser 9mm; Trägermaterial Chromosorb P; Phasenmaterial und Säulenlänge sind jeweils angegeben

Injektor- und Detektortemperatur lagen um 30- 50°C über der Säulentemperatur.

Die angegebenen Retentionszeiten in Minuten (min) beziehen sich auf die Zeitspanne zwischen Einspritzung und Peakmaximum.

5.1.3. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen: Milton Roy Laboratory Data Control Constametric I und II, Knauer HPLC Pump 64, Latek P400
Einspritzung: System Rheodyne
Detektoren: Waters Differentialrefraktometer R401, Latek Differentialrefraktometer (präparativ), Knauer Differentialrefraktometer (präparativ)
Säulen: Si60 Polygosil 60-5, Korngröße 5µm, Länge 30cm, Durchmesser 0,5- 2,5cm (normal phase)
RP18, Korngröße 10µm, Länge 25cm, Durchmesser 2,5cm (reversed phase)

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet, destilliert und im Ultraschallbad entgast.

Die Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische, sowie der Durchfluß sind bei der jeweiligen Trennung angegeben. Die Retentionszeiten sind in Minuten angegeben und beziehen sich auf die Zeit zwischen Einspritzung und Peakmaximum.

5.1.4. Niederdruckflüssigkeitschromatographie (LPLC)

Drucksystem: Synthetische Luft, 1,5bar
Detektor: Melz Differentialrefraktometer LCD201
Säulen: Silica Gel 254 (Grace), Korngröße 20- 45µm, Länge 30cm, Durchmesser 3cm

Lösungsmittel etc. siehe 5.1.3..

5.1.5. ^1H -Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR)

Geräte: Varian T60 (60MHz), Bruker WP80 (80MHz), Bruker AM400 (400MHz)

Bei den angegebenen Spektren handelt es sich, sofern nicht anders vermerkt, um 80MHz-Spektren mit Deuteriochloroform als Lösungsmittel. Die chemische Verschiebung in ppm bezieht sich auf die δ -Skala. Als innerer Standard wird TMS ($\delta = 0,00$) bzw. Deuteriochloroform ($\delta = 7,24$) verwendet. Die Signalform wird durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s	Singulett	br	breites Signal
d	Dublett	dd	in Dubletts aufgespaltenes
t	Triplett		Dublett (analog dt, ddd,...)
quart	Quartett	brs	breites Singulett (analog
quin	Quintett		brd,...)
m	Multiplett		
k	komplexes Signal		

Zur weiteren Auswertung zog man nötigenfalls die Homoskalar-korrelierte 2D-NMR-Spektroskopie (COSY) heran.

5.1.6. ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR)

Gerät: Bruker AM400 (100MHz)

Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils angegeben. Als innerer fungierte Deuteriochloroform ($\delta = 77,00$) oder Hexadeuterobenzol ($\delta = 128,00$). Zur weiteren Auswertung zog man DEPT-Spektren heran.

5.1.7. ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie (^{19}F -NMR)

Gerät: Bruker WP80 (75,4MHz)

Die chemische Verschiebung in ppm bezieht sich auf die CCl_3F -Skala. Als innerer Standard diente Hexafluorobenzol ($\delta = -163,0$).

5.1.8. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin Elmer Gitterspektrometer 257

Meßbereich: $4000 - 2000\text{cm}^{-1}$ und $2000 - 625\text{cm}^{-1}$

Flüssige Substanzen wurden als Film zwischen zwei Natriumchlorid-Platten oder als Lösung in Deuteriochloroform bzw. Tetrachlorkohlen-

stoff gemessen. Bei Feststoffen fertigte man wasserfreie Kaliumbromidpreßlinge an. Es sind jeweils die intensivsten sowie die für die Molekülstruktur charakteristischen Banden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

5.1.9. Massenspektrometrie (MS)

Gerät: Varian MAT CH 5

Die Massenspektren wurden in der Regel bei 70eV gemessen. Es sind nur die charakteristischen Fragmente aufgeführt bzw. solche, deren Intensität größer als 10% ist.

5.1.10. Schmelzpunktbestimmung (Smp.)

Geräte: Apparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi), Mikroheiztisch nach Kofler (Fa. Reichert)

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

5.1.11. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz in 8640 Kronach ausgeführt.

5.2. Allgemeine Versuchsvorschriften

5.2.1. Darstellung von p-Toluolsulfonylhydrazonen

Zu einer Lösung von 1,05mmol p-Toluolsulfonylhydrazid in möglichst wenig absolutem Methanol oder Ethanol (5 bis 10ml) gibt man 1mmol eines Aldehyds oder Ketons und erhitzt 1 bis 10 Stunden unter Rückfluß. Erhält man auch beim Abkühlen im Tieftemperaturkühlschrank (-30°C) keine Kristalle des p-Toluolsulfonylhydrazons, so zieht man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab, nimmt das zurückbleibende Öl in möglichst wenig absolutem Methanol auf und behandelt diese Lösung bis zu 5 Minuten im Ultraschallbad. Führt diese Methode immer noch nicht zum Ziel, so kann mit p-Toluolsulfonylhydrazid angeimpft oder durch Lösen in Diethylether und Zugabe von n-Pentan oder n-Hexan eine Ausfällung erreicht werden. Hat man einmal einen Feststoff erhalten, so läßt sich dieser häufig ohne größere Probleme umkristallisieren.

5.2.2. Darstellung von p-Toluolsulfonylhydrazonnatriumsalzen

Zu einer Lösung von 1mmol p-Toluolsulfonylhydrazon in 2 bis 5ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man 1mmol Natriumhydrid, welches unter Berücksichtigung des Paraffinölanteils auch als Suspension zugegeben werden kann. Man rührt 1/2 Stunde unter Kühlung mit einem Eisbad, fügt das vier- bis achtfache Volumen (bezogen auf Tetrahydrofuran) an n-Pentan zu und rührt erneut 1/2 Stunde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Licht. Das auskristallisierte weiße Salz wird über eine Glassinterfritte abgesaugt und nach dem Waschen mit n-Pentan im Hochvakuum getrocknet.

5.2.3. Reduktion von Carbonsäureestern und Carbonsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid

Zu einer Suspension von 1,5mmol Lithiumaluminiumhydrid in 5 bis 10ml absolutem Diethylether wird eine Lösung von 1mmol Carbonsäureester oder Carbonsäure in 5ml absolutem Diethylether getropft. Nach vollständiger Zugabe wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, auf 0°C gekühlt und gerade mit derjenigen Menge Wasser hydrolysiert, die benötigt wird, um die entstehenden Lithium- und Aluminiumhydroxide in einen gut filterbaren Niederschlag zu überführen. Das Filtrat wird über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

5.2.4. Oxidation von Alkoholen mit Pyridiniumchlorochromat¹²¹⁾

Zu einer Suspension von 1,5mmol Pyridiniumchlorochromat (PCC) in 5 bis 10ml trockenem Methylenchlorid wird eine Lösung von 1mmol eines Alkohols in 2ml trockenem Methylenchlorid gegeben. Man läßt die Reaktionsmischung 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren, setzt zwischen 0,5 und 1g Kieselgel (Si60, 70- 230mesh) zu und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das so erhaltene Pulver wird auf eine 10cm lange Kieselgelsäule (Si60, 70- 230mesh) gerieselt und das Produkt mit einem 1:1 Gemisch aus Diethylether und n-Pentan eluiert. Das Eluat wird eingengt, 1-mal mit verdünnter Salzsäure und 3-mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

5.2.5. Veretherung von Alkoholen nach Williams¹²²⁾

Auf einer Glassinternutsche wäscht man eine Natriumhydrid-Paraffinölsuspension mit n-Pentan. Von diesem ölfreien Natriumhydrid werden portionsweise 1,5mmol zu einer Lösung von 1mmol eines Alkohols in 2 bis 5ml absolutem Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt, mit 2mmol des entsprechenden Alkylhalogenids versetzt und erneut 1 bis 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird mit 5 bis 20ml Diethylether verdünnt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingedampft.

5.2.6. Photolysen

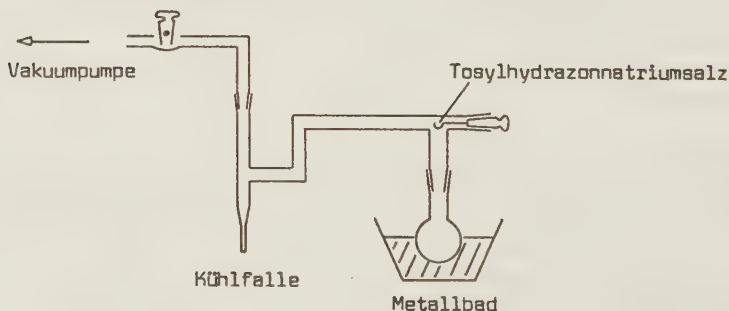
Die Belichtungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit einem Quecksilberhochdruckbrenner TQ150 der Quarzlampengesellschaft Hanau durchgeführt. Dieser steckte in einem mit Wasser gekühlten Lampenschacht aus Duranglas (vernachlässigbare Eigenabsorption im Bereich zwischen 310 und 220nm¹²³⁾). Sofern nicht anders angegeben, befand sich die zu bestrahlende Lösung in einem Ringgefäß aus Duranglas, das außen über den Kühlmantel geschoben wurde. Für die Dauer der Photolyse wurde die ganze Apparatur in einen Thermostaten abgesenkt und auf 17 bis 20°C gehalten. Vor jeder Bestrahlung wurde die Lösung 10 bis 15 Minuten mit Stickstoff gespült. Zur Ausbeutebestimmung wurde nach beendeter Reaktion ein Standard zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Diethyl-

ether verdünnt, mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und gaschromatographisch untersucht.

Für Photolysereihen dienten Probengläschen als Reaktionsgefäße, von denen bis zu 10 um einen Lampenschacht angebracht wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse (Produktverhältnisse, Ausbeuten, etc.) mit den Ergebnissen aus Belichtungen, die im Ringgefäß durchgeführt wurden, brachte eine sehr gute Übereinstimmung.

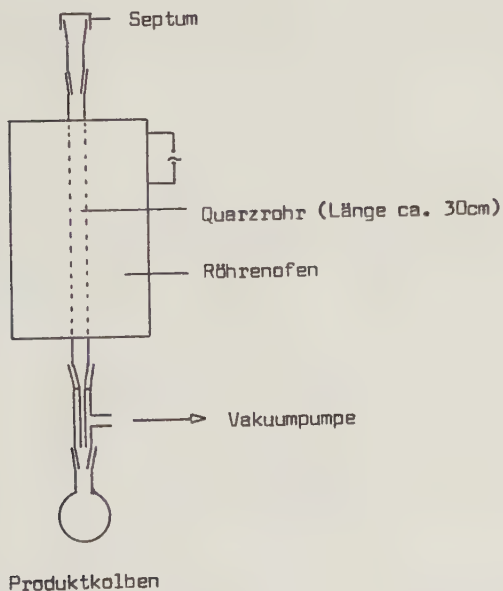
5.2.7. Pyrolyse von p-Toluolsulfonylhydrazonnatriumsalzen

Das Natriumsalz des p-Toluolsulfonylhydrazons befand sich in einer kalten Zone der evakuierten Apparatur, von wo aus es portionsweise auf eine mit einem Metallbad beheizte Glasoberfläche gerieselt wurde. Die dabei entstehenden flüchtigen Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Analytische Ansätze (20-50mg) wurden mit einem Standard versetzt, in 1ml Diethylether aufgenommen und gaschromatographisch untersucht. Bei präparativen Ansätzen wurde das Produktgemisch ausgewogen und dann weiterverarbeitet.



5.2.8. Thermolyse von Flüssigkeiten

Die zu thermolisierenden Substanzen wurden mit einer Kanüle durch ein Septum in die beheizte Zone der evakuierten Apparatur gebracht. Die bei der Reaktion gebildeten flüchtigen Produkte wurden in einem, am unteren Ende des beheizten Quarzrohres angebrachten und mit flüssigem Stickstoff gekühlten, Produktkolben aufgefangen. Das Produktgemisch wurde nach Zugabe eines Standards in 1ml Diethylether aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.



6. Versuchsbeschreibungen

6.1. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.

6.1.1. Synthesen

6.1.1.1. 2-Benzoyloxymethylbenzylbenzoat (1)

A) Kalium-2-hydroxymethylbenzoat ¹⁷⁾

Man löste 26,83g Phthalid (0,2mol) und 11,22g Kaliumhydroxid (0,2mol) in 100ml 85%-igem wässrigen Methanol und erhitzte 1 Stunde unter Rückfluß. Die Lösungsmittel wurden am Rotavapor abgedampft und der zurückbleibende kristalline Feststoff bei 110°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 38,05g (100% d.Th.)

B) 2-Benzoyloxymethylbenzylbenzoat (1)

4,8g Natriumhydrid (0,2mol) wurden portionsweise zu einer Lösung von 38,05g Kalium-2-hydroxymethylbenzoat (0,2mol) in 200ml absolutem N,N-Dimethylformamid gegeben. Man rührte bei Raumtemperatur, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war, tropfte 68,42g Benzylbromid (0,4mol) zu und erwärmte die Reaktionsmischung 10 Stunden auf 80°C. Nach Abkühlen wurde die Lösung in Diethylether aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abrotiert.

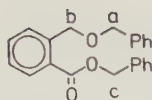
Ausbeute: 48,00g (72% d.Th.)

IR: 3100, 3080, 3040, 2940, 2860, 1710, 1600, 1580, 1495, 1455, 1370, 1260, 1135, 1070, 1030, 960, 915, 740, 700cm⁻¹

Elementaranalyse: C₂₂H₂₀O₃ M= 332,40g/mol

	%C	%H
ber.:	79,50	6,06
gef.:	79,43	6,04

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,61	s	2H	H_a
4,97	s	2H	H_b
5,32	s	2H	H_c
7,10- 8,05	k	14H	aromatische H

6.1.1.2. 2-Benzoyloxymethylbenzoesäure (2)

Zu einer Lösung von 8g Natriumhydroxid (0,2mol) in 125ml 80%-igem wässrigen Ethanol wurden 33,24g 1 (0,1mol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Ansäuern der wässrigen Phase mit halbkonzentrierter Salzsäure lieferte 2 in Form weißer Kristalle. Zur Reinigung wurde das Produkt in gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst, mit Diethylether gewaschen und erneut mit halbkonzentrierter Salzsäure ausgefällt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt.

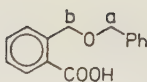
Ausbeute: 16,5g (68% d.Th.)

Smp.: 99- 101°C

IR: 3300- 2500, 3060, 3020, 2880, 1685, 1600, 1575, 1490, 1450, 1410, 1355, 1310, 1270, 1200, 1145, 1105, 1070, 1020, 925, 810, 780, 730, 695, 665 cm^{-1}

Elementaranalyse:	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$	$M = 242,28\text{g/mol}$
	%C	%H
ber.:	74,36	5,82
gef.:	74,28	5,73

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,65	s	2H	H_a
4,97	s	2H	H_b
7,10- 8,10	k	9H	aromatische H
9,90	brs	1H	Carboxyl-H

6.1.1.3. 2-Benzoyloxymethylbenzylalkohol (3)

Reduktion von 2 mit Lithiumaluminiumhydrid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. ergab 3.

Ansatz: 12,11g 2 50mmol
2,85g Lithiumaluminiumhydrid 75mmol

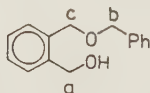
Ausbeute: 9,1g (80% d.Th.)

AGC: 6,9m Marlophen, 180°C , $t_R = 2265\text{s}$, 94,4%

HPLC: n-Pentan: Diethylether = 60: 40, 10ml/min, $t_R = 23,8\text{min}$

IR: 3600- 3200, 3060, 3030, 2920, 2860, 1605, 1585, 1495, 1455, 1365, 1210, 1190, 1110, 1070, 960, 910, 750, 700cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,95	brs	1H	Hydroxyl-H
4,57	s	2H	H_a
4,64	s	2H	H_b
4,66	s	2H	H_c
7,30	brs	9H	aromatische H

Elementaranalyse:	$C_{15}H_{16}O_2$	M= 228,29g/mol
	%C	%H
ber.:	78,92	7,06
gef.:	78,95	7,03

6.1.1.4. 2-Benzyloxymethylbenzaldehyd (4)

4 erhielt man nach der Vorschrift 5.2.4. durch Oxidation von 3 mit Pyridiniumchlorochromat.

Ansatz: 6,37g 3 35mmol
11,32g Pyridiniumchlorochromat 52,5mmol

Ausbeute: 5,0g (63% d.Th.)

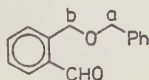
HPLC: n-Pentan: Diethylether= 60: 40, 10ml/min, t_R = 11,3min

AGC: 6,9m Marlophen, 180°C

	<u>4</u>	<u>3</u>
t_R /s	1166	2265
%	99,7	0,3

IR: 3090, 3070, 3030, 2860, 2740, 1690, 1600, 1575, 1495, 1455, 1405, 1360, 1305, 1290, 1200, 1160, 1120, 1080, 1030, 965, 910, 865, 805, 760, 700, 660 cm^{-1}

1H -NMR:



δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,65	s	2H	H_a
4,96	s	2H	H_b
7,30- 8,00	k	9H	aromatische H
10,20	s	1H	Carbonyl-H

Elementaranalyse:	$C_{15}H_{14}O_2$	M= 226,28g/mol
	%C	%H
ber.:	79,62	6,24
gef.:	79,59	6,31

6.1.1.5. 2-Benzyloxymethylbenzaldehydtosylhydrazon (5)

5 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1. dargestellt und mehrmals aus Methanol umkristallisiert.

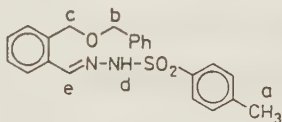
Ansatz: 4,53g 4 20mmol
3,73g Tosylhydrazid 20mmol

Ausbeute: 6,25g (79% d.Th.)

Smp.: 123- 124°C

IR: 3160, 3080, 3060, 3030, 2870, 2790, 1595, 1495, 1440, 1360, 1330, 1305, 1290, 1230, 1215, 1195, 1185, 1160, 1090, 1060, 1010, 940, 860, 830, 820, 755, 735, 700, 660cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,36	s	3H	H _a
4,49	s	2H	H _b
4,61	s	2H	H _c
7,10- 7,88	k	14H	aromatische H, H _d
7,93	s	1H	H _e

Elementaranalyse: C₂₂H₂₂N₂O₃S M= 394,50g/mol

	%C	%H	%N
ber.:	66,98	5,62	7,10
gef.:	66,92	5,61	7,21

6.1.1.6. 2-Benzyloxymethylbenzaldehydtosylhydrazonnatriumsalz (6)

Die Synthese des Natriumsalzes 6 erfolgte nach Vorschrift 5.2.2..

Ansatz: 0,99g 5 2,5mmol
0,10g Natriumhydrid (60%-ig in Paraffinöl) 2,5mmol
Ausbeute: 1,04g (100% d.Th.)

6.1.1.7. 2-Benzylloxymethylbenzaldehydotosylhydrazonlithiumsalz (7)

Eine Lösung von 495mg 5 (1,25mmol) in 5ml absolutem Tetrahydrofuran wurde mit 10mg Lithiumhydrid (1,25mmol) versetzt und 2 Stunden unter Kühlung mit einem Eisbad gerührt. Nach Zugabe von 200ml n-Pentan wurde die gekühlte Lösung erneut 2 Stunden gerührt. Die weißen Kristalle des Lithiumsalzes 7 wurden über eine Glassinterfritte abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,52g (100% d.Th.)

6.1.2. Umsetzungen

6.1.2.1. Photolysen in Methanol (Tab.V)

100mg 5 wurden in 10ml 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung belichtet. Weiterhin wurden je 50mg 5 in 5ml 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung bestrahlt, die 0,05, 0,1 oder 0,15M an Benzophenon war. Die Photolysedauer betrug in allen Versuchen 2 Stunden. Zur Bestimmung der Ausbeute setzte man jeweils unmittelbar nach der Belichtung Dibenzylether als inneren Standard zu.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte im AGC durch Vergleich der Retentionszeiten mit den Retentionszeiten authentischer Proben. Benzylmethylether (14), Benzylalkohol (15) und 1,3-Dihydroisobenzofuran (16) sind käuflich zu erwerben. Benzyl-2-tolyether (17), 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (18), 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (19) und Benzyl-2-methoxymethylbenzylether (21) wurden auf unabhängigen Wege synthetisiert (siehe 6.1.3.1., 6.1.3.3., 6.1.3.2. und 6.1.3.5.). Die Isolierung und Charakterisierung von 6-Phenyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (20) wird im Abschnitt 6.1.2.2. beschrieben.

AGC: 20m OV17 10m Marlophen
 150°C 120°C 8min
 10°C/min
 165°C 30min

Verbindung	t_R/s	t_R/s
<u>14</u>	160	61
<u>15</u>	175	310
<u>16</u>	186	117
<u>?</u>	467	
<u>17</u>	1589	1166
<u>18</u>	1818	1291
<u>19</u>	1932	1320
<u>20</u>	2738	2013
<u>21</u>	3790	2588

6.1.2.2. Photolysen in aprotischen Medien (Tab.I)

Man photolysierte jeweils 0,025M Lösungen des Natriumsalzes 6 bzw. des Lithiumsalzes 7 in absolutem Diethylenglykoldimethylether bzw. N,N-Dimethylformamid. Das Natrium Salz 6 wurde auch in Gegenwart von überschüssigem Natriumhydrid in N,N-Dimethylformamid belichtet. Di-benzylether diente bei allen Reaktionen als innerer Standard.

AGC: 20m OV17 10m Marlophen 8m Cw20M
 160°C 120°C 8min 160°C 10min
 10°C/min 5°C/min
 165°C 30min 180°C 10min
 5°C/min
 200°C 10min

Verbindung	t_R/s	t_R/s	t_R/s
<u>17</u>	1060	1166	243
<u>18</u>	1186	1291	372
<u>19</u>		1320	382
<u>22</u>		1485	437
<u>20</u>	1820	2013	675
<u>21</u>	2449	2588	778

17, 18, 19 und 21, sowie 1-[2-Tolyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (22) wurden anhand authentischer Proben im AGC identifiziert. 18, 20 und 21 konnten mittels HPLC isoliert werden.

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 12,5: 1, 12ml/min
 $t_R(\underline{20}) = 7,0\text{min}$, $t_R(\underline{18}) = 10,3\text{min}$, $t_R(\underline{21}) = 17,5\text{min}$
 n-Hexan: Diethylether= 19: 1, 12ml/min
 $t_R(\underline{20}) = 7,8\text{min}$, $t_R(\underline{18}) = 13,0\text{min}$

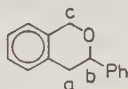
Die Spektren von 18 und 21 stimmten mit den unter 6.1.3.3. bzw. 6.1.3.5. angegebenen Spektren überein.

Charakterisierung von 6-Phenyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (20)

Smp.: 72- 75°C (Lit.: 76- 77°C)¹²⁴⁾

IR: 3060, 3020, 2930, 2890, 2830, 1600, 1585, 1490, 1450, 1425, 1365, 1340, 1250, 1235, 1220, 1205, 1075, 1030, 980cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,03	d	1H	5,8	H _a
3,06	d	1H	8,6	H _a
4,75	dd	1H	5,8/8,6	H _b
5,02	s	2H		H _c
7,00- 7,55	k	9H		aromatische H

6.1.2.3. Thermolysen (Tab.II)

500mg des Natriumsalzes 6 wurden wie unter 5.2.7. beschrieben bei 280°C thermolysiert. Es wurden 100mg Produktgemisch aufgefangen, was einer Ausbeute von 40% (bezogen auf eine Produktsummenformel von C₁₅H₁₄O) entspricht.

AGC: 20m OV17 10m Marlophen
 150°C 120°C 8min
 10°C/min
 165°C 30min

Verbindung	t_R/s	t_R/s
<u>15</u>	175	310
<u>16</u>	186	117
<u>23</u>	585	585
?	620	
<u>18</u>	1818	1291
<u>19</u>	1932	1320
<u>22</u>	2034	1485
<u>24</u>	2329	1827
?	2583	1934
<u>20</u>	2738	2013

Mittels HPLC konnten neben 18 und 20 noch Bibenzyl (23) und 2-[2-Phenyl-ethyl]benzaldehyd (24) isoliert werden. cis-Stilben (26) oder trans-Stilben (25) wurden nicht gefunden.

AGC: 20m OV17, 150°C, $t_R(\underline{26}) = 1080s$, $t_R(\underline{25}) = 1339s$
 160°C, $t_R(\underline{26}) = 733s$, $t_R(\underline{25}) = 909s$

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 19: 1, 12ml/min
 $t_R(\underline{23}) = 5,4min$, $t_R(\underline{20}) = 7,8min$, $t_R(\underline{24}) = 11,5min$,
 $t_R(\underline{18}) = 13,0min$

Die Spektren von 23 waren mit Literaturspektren¹²⁵⁾ identisch. Die Spektren des hier isolierten 24 stimmten mit den unter 6.1.3.6. beschriebenen Spektren einer unabhängig dargestellten Probe überein.

6.1.2.4. Vergleichsthermolysen (Tab.III,IV)

Sowohl 18 als auch 24 wurden im Gemisch mit Dibenzylether als innerem Standard wie im Abschnitt 5.2.8. beschrieben bei Temperaturen zwischen 450 und 650°C pyrolysiert. Wie Kontrollversuche zeigten, verhält sich Dibenzylether unter den Bedingungen inert.

AGC:	20m OV17	10m Marlophen
	160°C	120°C 8min
		10°C/min
		165°C 30min

Verbindung	t _R /s	t _R /s
<u>23</u>	434	585
?	458	
<u>25</u>	909	1190
<u>18</u>	1186	1291
<u>24</u>	1514	1827

25 ist käuflich zu erwerben und wurde anhand einer authentischen Probe im AGC identifiziert. Das Isomere 26 konnte nicht nachgewiesen werden.

6.1.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.1.3.1. Benzyl-2-tolyether (17)

A) 2-Methylbenzylalkohol (27)¹⁸⁾

27 wurde durch Reduktion von 2-Methylbenzoesäure mit Lithiumaluminiumhydrid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. dargestellt.

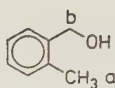
Ansatz: 10,0g 2-Methylbenzoesäure 0,074mol
3,8g Lithiumaluminiumhydrid 0,1mol

Ausbeute: 8,2g (91% d.Th.)

Smp.: 37- 38°C (Lit.: 36°C)¹²⁶⁾

IR: 3600- 3100, 3080, 3040, 2970, 2920, 2880, 1600, 1490, 1455,
1375, 1285, 1260, 1215, 1180, 1110, 1035, 1000, 940, 865,
840, 765, 740cm⁻¹

¹H-NMR:



60MHz, CDCl₃

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,25	s	3H	H _a
2,55	brs	1H	Hydroxyl-H
4,50	s	2H	H _b
7,10	brs	4H	aromatische H

B) Benzyl-2-tolylother (17)¹⁹⁾

27 wurde mit Benzylbromid nach Vorschrift 5.2.5. zu 17 verethert.

Ansatz: 1,0g 27 8,2mmol
 0,27g Natriumhydrid 11,3mmol
 1,4g Benzylbromid 8,2mmol

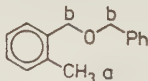
Ausbeute: 1,5g (86% d.Th.)

AGC: 6,9m Marlophen, 150°C

	<u>27</u>	<u>17</u>
t _R /s	273	831
%	5,0	95,0

IR: 3060, 3030, 2920, 2860, 1600, 1450, 1370, 1290, 1250, 1210, 1190, 1065, 1030cm⁻¹

¹H-NMR:



60MHz, CDCl₃

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,34	s	3H	H _a
4,56	brs	4H	H _b
7,15- 7,45	k	9H	aromatische H

6.1.3.2. 1-Benzyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (19)

A) 1-Acetoxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (28)²⁵⁾

Zu einer Lösung von 13,7g Anthranilsäure (0,1mol) und 300mg Trifluor-

essigsäure in 140ml absolutem Tetrahydrofuran wurden bei 0°C 23,4g Isoamylnitrit (0,2mol) getropft. Die Temperatur durfte hierbei nicht über 5°C ansteigen. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Die gebildeten Kristalle von Benzoldiazonium-2-carboxylat wurden über eine Glas-sinterfritte abgesaugt und mit Tetrahydrofuran sowie Methylenchlorid gewaschen. Das Produkt sollte immer mit Lösungsmittel benetzt sein, da sich trockenes Benzoldiazonium-2-carboxylat explosionsartig zersetzen kann²⁴).

Das so erhaltene Diazoniumsalz wurde mit wenig Methylenchlorid in eine Lösung von 34,4g Vinylacetat (0,4mol) in 160ml Methylenchlorid eingetragen. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann am Rotavapor eingeengt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Si60, 230mesh, n-Pentan: Diethylether= 1: 1) chromatographiert. Zur weiteren Reinigung wurde 28 kurzwegdestilliert.

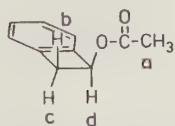
Ausbeute: 4,2g (26% d.Th.)

Smp.: 58°C

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 80: 20, 10ml/min, t_R = 8,7min

IR: 3070, 3030, 2970, 2940, 2830, 1725, 1600, 1455, 1425, 1370, 1350, 1280, 1240, 1180, 1150, 1135, 1110, 1080, 1035, 1005, 950, 930, 900, 830, 745, 710cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,08	s	3H		H _a
3,20	dd	1H	3/ 14	H _b
3,65	dd	1H	6/ 14	H _c
5,88	dd	1H	3/ 6	H _d
7,05- 7,40	k	4H		aromatische H

B) 1,2-Dihydrobenzocyclobutenol (29)²⁵⁾²⁶⁾

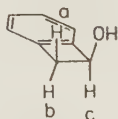
2g 28 (18,5mmol) wurden in einer Mischung aus 10g gesättigter wässriger Natriumcarbonatlösung und 100g Ethanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, mit Diethylether verdünnt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen erhielt man Kristalle des Alkohols 29, welche aus Petrolether (30- 40°C) umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 0,73g (49% d.Th.)

Smp.: 58- 59°C (Lit.: 58°C²⁶⁾, 58,5- 59,5°C²⁵⁾)

IR: 3550- 3100, 3060, 2950, 2920, 2820, 1600, 1590, 1450, 1420, 1330, 1290, 1275, 1210, 1195, 1170, 1135, 1105, 1050, 995, 975, 895, 810, 770, 740cm⁻¹

¹H-NMR:



60MHz, CDCl₃

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,62	brs	1H		Hydroxyl-H
2,95	dd	1H	2/15	H _a
3,54	dd	1H	5/15	H _b
5,16	dd	1H	2/ 5	H _c
7,00- 7,35	k	4H		aromatische H

C) 1-Benzyloxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (19)⁴³⁾

Eine Lösung von 300mg 29 (2,5mmol) und 430mg Benzylbromid (2,5mmol) in 40ml trockenem Chloroform wurde mit 600mg frisch gefälltem Silber-I-oxid versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit etwas Chloroform gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer einrotiert.

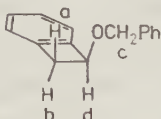
Ausbeute: 530mg (100% d.Th.)

AGC: 20m OV17, 150°C, t_R= 1932s, 96,4%

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, $t_R = 10,3\text{min}$

IR: 3060, 3020, 2960, 2920, 2860, 1600, 1490, 1450, 1420, 1335,
1260, 1200, 1170, 1135, 1100, 1060, 1020, 800, 690cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,17	dd	1H	2,4/14,4	H_a
3,51	dd	1H	4,6/14,4	H_b
4,72	s	2H		H_c
5,17	dd	1H	2,4/ 4,6	H_d
7,15- 7,50	k	9H		aromatische H

6.1.3.3. 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (18)

A) Benzylphthalid (30)²⁰⁾

8g Benzalphthalid (36mmol) und 3g Kaliumhydroxid (54mmol) wurden in 20ml Wasser gelöst, mit weiteren 2g Kaliumhydroxid (36mmol) versetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren trug man portionsweise 2,5g Zinkstaub (38mmol) ein und kochte 8 Stunden unter Rückfluß. Die entstandenen Zinksalze wurden abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der dabei gebildete Feststoff wurde aus Isoopropanol umkristallisiert.

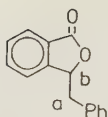
Ausbeute: 7,44g (92% d.Th.)

AGC: 8m CW20M,
160°C 10min, 5°C/min, 180°C 10min, 5°C/min, 200°C 10min,
 $t_R = 1873\text{s}$, 94,1%

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 1: 1, 10ml/min, $t_R = 9,8\text{min}$

IR: 3080, 3070, 3030, 2930, 1755, 1600, 1500, 1470, 1455, 1350,
1315, 1290, 1265, 1215, 1105, 1070, 1015, 995cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,17	d	1H	6,6	H_a
3,20	d	1H	6,6	H_a
5,67	t	1H	6,6	H_b
7,10- 7,90	k	9H		aromatische H

B) 1-[2-Hydroxymethylphenyl]-2-phenylethanol (31)^{20b)}

30 wurde mit Lithiumaluminiumhydrid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. zu 31 reduziert.

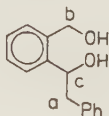
Ansatz: 2,24g 30 10mmol
0,57g Lithiumaluminiumhydrid 15mmol

Ausbeute: 1,39g (61% d.Th.)

Smp.: 99- 101°C (Lit.: 98- 101°C)^{20b)}

IR: 3360, 3280, 3080, 3060, 3020, 2930, 2910, 1600, 1580, 1490, 1450, 1405, 1330, 1210, 1190, 1160, 1150, 1100, 1075, 1050, 1030, 1010, 1000, 940, 865, 850, 790, 750, 700 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



60MHz, CDCl_3

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,46	brs	2H		Hydroxyl-H
3,12	d	2H	6,8	H_a
4,63	s	2H		H_b
5,14	t	1H	6,8	H_c
7,15- 7,50	k	9H		aromatische H

C) Versuche zur Dehydratisierung von 31

Für die folgenden Umsetzungen wurden jeweils 100mg 1-[2-Hydroxymethylphenyl]-2-phenylethanol (31) (0,44mmol) eingesetzt. Die Versuche wurden im Reagenzglas durchgeführt.

31 wurde mit 1ml 85%-iger Phosphorsäure leicht erwärmt²³⁾, bis ölige Tröpfchen sichtbar wurden. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung extrahierte man mit Diethylether. Man wusch die organische Phase mit Wasser und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete sie über Magnesiumsulfat und engte die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (18) nicht in signifikanter Menge gebildet wurde.

Erhitzte man 31 mit 1ml 50%-iger Phosphorsäure eine Stunde auf 100°C²²⁾ und arbeitete analog auf, so erhielt man die gleichen Ergebnisse.

Eine Lösung von 31 in 2ml Diethylether wurde mit festem Phosphorpentoxid versetzt und 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Phosphorpentoxid wurde abgesaugt und mit wenig Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. 18 wurde nicht in nennenswertem Ausmaß produziert.

Man löste 31 in 10ml trockenem Benzol, versetzte die Lösung mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure und erwärmte das Reaktionsgemisch 3 Stunden am Wasserabscheider. Man wusch die benzolische Lösung mit Wasser und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete sie über Magnesiumsulfat und analysierte sie gaschromatographisch. Die Cyclisierung zu 18 erfolgte nicht.

Alle Produktlösungen aus den sauren Dehydratisierungsversuchen waren dunkel gefärbt und enthielten zahlreiche nicht näher untersuchte Produkte.

D) 1-Benzyl-1,3-dihydroisobenzofuran (18)

Eine Lösung von 1,31g Triphenylphosphin (5mmol) und 1,13g Diethylazodicarboxylat²¹⁾ (6,5mmol) in 50ml trockenem Chloroform wurde bei 0°C

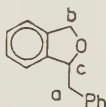
zu einer Lösung von 1,14g 31 (5mmol) in 100ml trockenem Chloroform getropft. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel zog man im Vakuum ab und den Rückstand chromatographierte man über Kieselgel (Si60, 230mesh, n-Pentan: Diethylether= 3: 1). Das Eluat wurde am Rotavapor eingedampft, der Rückstand mit n-Hexan aufgeschlämmt, filtriert und das Filtrat HPLC-getrennt (n-Hexan: Diethylether= 19: 1, 8ml/min, t_R = 19,4min).

Ausbeute: 0,75g (71% d.Th.)

AGC: 20m OV17, 160°C, t_R = 1186s, 99,8%

IR: 3050, 3020, 2900, 2840, 1600, 1490, 1450, 1360, 1250, 1150, 1030, 840, 750, 710, 655cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,10	d	2H	6,4	H _a
5,05	d	2H	2,0	H _b
5,52	tt	1H	2,0/6,4	H _c
7,00- 7,40	k	9H		aromatische H

6.1.3.4. 1-[2-Tolyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (22)

A) 2-Brombenzyltetrahydropyranylether (32)²⁷⁾

Eine Mischung aus 9,35g 2-Brombenzylalkohol (0,05mol) und 10,1g Dihydropyran (0,12mol) wurde unter heftigem Rühren mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nachdem die stark exotherme Reaktion etwas abgeklungen war, gab man erneut 9,35g 2-Brombenzylalkohol (0,05mol) hinzu und rührte die Reaktionslösung 10 Stunden bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben. Nach Verdünnung mit Diethylether

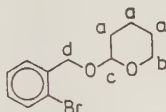
und Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat wurde nochmals 2 Stunden gerührt. Den Feststoff filtrierte man ab und das Filtrat trocknete man über Magnesiumsulfat. Die Lösungsmittel wurden abrotiert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 25,4g (94% d.Th.)

Sdp.: 92- 94°C (0,001Torr)

IR: 3060, 2940, 2870, 2850, 1590, 1565, 1465, 1440, 1385, 1350, 1325, 1265, 1200, 1185, 1150, 1125, 1065, 1030, 970, 905, 870, 815, 750cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,40- 2,00	k	6H	H _a
3,40- 4,10	k	2H	H _b
4,45- 4,95	k	1H	H _c
4,75	s	2H	H _d
7,00- 7,90	k	4H	aromatische H

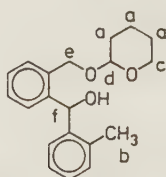
B) 2-[2-Tetrahydropyranyloxy]methyl-2'-methylbenzhydrol (33)

Man rührte 0,1g Magnesiumspäne (4,1mmol), einen Kristall Jod und 3ml absolutes Tetrahydrofuran in einer Stickstoffatmosphäre und gab etwa 1/10 einer Lösung von 1g 32 (3,7mmol) in 5ml absolutem Tetrahydrofuran dazu. Nach Starten der Reaktion durch leichtes Erwärmen mit einem Föhn tropfte man den Rest der Lösung zu und erhitze 2 Stunden unter Rückfluß. Zur abgekühlten Lösung der Grignardverbindung tropfte man eine Lösung von 0,45g 2-Methylbenzaldehyd (34) (3,7mmol) in 2ml absolutem Tetrahydrofuran und rührte 10 Stunden bei Raumtemperatur. Man verdünnte mit 100ml Diethylether, setzte 20ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, schüttelte gut durch und trennte die organische Phase ab. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel abrotiert.

Ausbeute: 0,87g (75% d.Th.)

IR: 3600, 3580- 3300, 3070, 3020, 2950, 2860, 1600, 1450, 1350, 1325, 1260, 1205, 1185, 1115, 1075, 1020, 965, 865, 815cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,45- 1,95	k	6H	H _a
2,07	s	3H	H _b
3,55	brs	1H	Hydroxyl-H
3,40- 4,10	k	2H	H _c
4,45- 5,25	k	1H	H _d
4,84	s	2H	H _e
6,27	brs	1H	H _f
6,95- 7,75	k	8H	aromatische H

C) 1-[2-Tolyl]-1,3-dihydroisobenzofuran (22)

0,78g 33 (2,5mmol) wurden mit 10ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die resultierende Emulsion wurde mit Diethylether homogenisiert und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnung mit Diethylether wurde mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

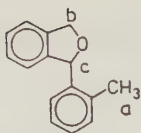
Ausbeute: 0,35g (67% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, t_R= 15,3min

AGC: 8m CW20M,
160°C 10min, 5°C/min, 180°C 10min, 5°C/min, 200°C 10min,
t_R= 437s, 99,8%

IR: 3070, 3030, 2950, 2910, 2850, 1600, 1455, 1350, 1280, 1255, 1205, 1025cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,40	s	3H	H_a
5,23	brs	2H	H_b
6,42	brs	1H	H_c
6,95- 7,35	k	8H	aromatische H

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ $M = 210,28\text{g/mol}$

	%C	%H
ber.:	85,68	6,71
gef.:	85,80	6,72

6.1.3.5. Benzyl-2-methoxymethylbenzylether (21)

Alkohol 3 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Methyljodid zu 21 verethert.

Ansatz: 0,9g 3 4mmol
 0,15g Natriumhydrid 6mmol
 1,1g Methyljodid 8mmol

Ausbeute: 0,82g (86% d.Th.)

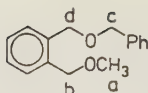
AGC: 6,9m Marlophen, 150°C , $t_R = 2194\text{s}$, 99,3%

IR: 3060, 3020, 2980, 2920, 2860, 2820, 1600, 1580, 1490, 1450,
 1380, 1355, 1190, 1150, 1110, 1090, 1025, 905, 750, 695cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $M = 242,32\text{g/mol}$

	%C	%H
ber.:	79,31	7,49
gef.:	79,24	7,48

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,37	s	3H	H_a
4,54	s	2H	H_b
4,57	s	2H	H_c
4,63	s	2H	H_d
7,25- 7,45	k	9H	aromatische H

6.1.3.6. 2-[2-Phenylethyl]benzaldehyd (24)

A) 2-[2-Phenylethyl] benzylalkohol (35)^{20c)28)}

Der Alkohol 35 wurde nach der Vorschrift 5.2.3. durch Reduktion von 2-[2-Phenylethyl]benzoesäure¹²⁷⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt.

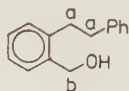
Ansatz: 5g 2-[2-Phenylethyl]benzoesäure 22mmol
1,3g Lithiumaluminiumhydrid 34mmol

Ausbeute: 4,1g (88% d.Th.)

Smp.: 64- 66°C (Lit.: 57- 58°C)¹²⁸⁾

IR: 3450- 3150, 3320, 3080, 3060, 3010, 2960, 2910, 2860, 1600, 1580, 1490, 1450, 1355, 1320, 1210, 1150, 1005, 940, 900, 880, 760, 750, 740, 690 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



60MHz, CDCl_3

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,75	brs	1H	Hydroxyl-H
2,90	brs	4H	H_a
4,50	brs	2H	H_b
6,95- 7,30	k	9H	aromatische H

B) 2-[2-Phenylethyl]benzaldehyd (24)^{20c)28)}

Der Alkohol 35 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.4. mit Pyridiniumchlorochromat zum Aldehyd 24 oxidiert.

Ansatz: 1g 35 4,7mmol
1,5g Pyridiniumchlorochromat 7,1mmol

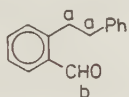
Ausbeute: 0,86g (87% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 80: 20, 10ml/min, t_R = 8,8min

AGC: 20m OV17, 150°C, t_R = 2329s, 98,9%

IR: 3060, 3030, 2930, 2860, 2740, 1685, 1600, 1575, 1485, 1450, 1400, 1290, 1260, 1205, 1195, 1030, 825cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,80- 3,50	k	4H	H _a
7,10- 7,90	k	9H	aromatische H
10,18	s	1H	H _b

6.2. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.

6.2.1. Synthesen

6.2.1.1. Allyl-2-allyloxymethylbenzoat (36)

Die Darstellung von 36 erfolgte analog zu 6.1.1.1..

Ansatz: 14,3g Kalium-2-hydroxymethylbenzoat 75mmol
 1,8g Natriumhydrid 15mmol
 18,2g Allylbromid 150mmol

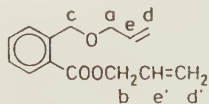
Ausbeute: 14,2g (82% d.Th.)

AGC: Rohprodukt
 29,5m OV1, 140°C, t_R = 34,19s, 84,8%
 HPLC-getrennt
 29,5m OV1, 140°C, t_R = 34,19s, 99,8%

HPLC: n-Hexan: Diethylether = 50: 50, 6ml/min, t_R = 10,3min
 n-Hexan: Diethylether = 90: 10, 6ml/min, t_R = 14,3min

IR: 3080, 3020, 2990, 2940, 2860, 1710, 1600, 1580, 1485, 1450,
 1420, 1360, 1260, 1200, 1135, 1065, 980, 925, 805, 740cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
4,13	td	2H	2,9/5,5	H _a
4,82	td	2H	2,7/5,8	H _b
4,94	s	2H		H _c
5,12- 5,54	k	4H		H _d /H _{d'}
5,76- 6,32	k	2H		H _e /H _{e'}
7,20- 8,05	k	4H		aromatische H

Elementaranalyse: C₁₄H₁₆O₃ M = 232,28g/mol

	%C	%H
ber.:	72,39	6,94
gef.:	72,26	6,98

6.2.1.2. 2-Allyloxymethylbenzoesäure (37)

Die Verseifung von 36 analog zu 6.1.1.2. lieferte 37.

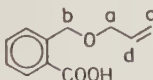
Ansatz: 13,9g 36 60mmol
4,8g Natriumhydroxid 120mmol

Ausbeute: 6,7g (58% d.Th.)

Smp.: 54- 56°C

IR: 3300- 2400, 3070, 3010, 2890, 1675, 1600, 1575, 1485, 1410,
1350, 1310, 1275, 1200, 1185, 1145, 1105, 1065, 965, 915,
805, 780, 730, 660cm⁻¹

¹H-NMR:



60MHz, CDCl₃

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,13	k	2H	H _a
4,92	s	2H	H _b
5,05- 5,50	k	2H	H _c
5,65- 6,35	k	1H	H _d
7,10- 8,10	k	4H	aromatische H
11,10	brs	1H	Carboxyl-H

6.2.1.3. 2-Allyloxymethylbenzylalkohol (38)

37 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. mit Lithiumaluminiumhydrid zu 38 reduziert.

Ansatz: 5,8g 37 30mmol
1,7g Lithiumaluminiumhydrid 45mmol

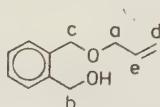
Ausbeute: 4,4g (82% d.Th.)

AGC: 29,5m OV1, 140°C, t_R= 1434s, 96,5%

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 50: 50, 6ml/min, t_R= 22,7min

IR: 3600, 3550- 3300, 3070, 3020, 2860, 1600, 1450, 1415, 1350, 1290, 1260, 1220, 1195, 1185, 1055, 1005, 910cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,00	brs	1H		Hydroxyl-H
4,04	td	2H	1,3/5,5	H _a
4,60	s	2H		H _b
4,66	s	2H		H _c
5,21	tdd	1H	1,3/2,0/9,9	H _d
5,29	tdd	1H	1,3/2,0/17,4	H _d
5,95	tdd	1H	5,5/9,9/17,4	H _e
7,25- 7,45	k	4H		aromatische H

Elementaranalyse: C₁₁H₁₄O₂ M= 178,23g/mol

	%C	%H
ber.:	74,13	7,92
gef.:	74,12	7,77

6.2.1.4. 2-Allyloxymethylbenzaldehyd (39)

39 erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.4. aus 38 durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat.

Ansatz: 2,5g 38 14mmol
4,5g Pyridiniumchlorochromat 21mmol

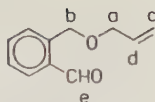
Ausbeute: 2,2g (89% d.Th.)

AGC: 20m OV17, 120°C, t_R = 1187s, 87,7%

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 50: 50, 6ml/min, t_R = 11,6min
n-Hexan: Diethylether= 90: 10, 6ml/min, t_R = 21,7min

IR: 3080, 3020, 2990, 2860, 2740, 1690, 1600, 1580, 1455, 1405, 1350, 1290, 1200, 1120, 1075, 1005, 925, 865, 810, 760, 740, 710, 660cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
4,12	td	2H	1,4/5,4	H_a
4,93	s	2H		H_b
5,21	tdd	1H	1,4/2,1/9,8	H_c
5,31	tdd	1H	1,4/2,1/17,2	H_c
5,98	tdd	1H	5,4/9,8/17,2	H_d
7,32- 7,90	k	4H		aromatische H
10,21	s	1H		H_e

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ $M = 176,22\text{g/mol}$

	%C	%H
ber.:	74,98	6,86
gef.:	74,82	6,81

6.2.1.5. 2-Allyloxymethylbenzaldehydtosylhydrazon (40)

Das Tosylhydrazon 40 wurde nach der Vorschrift 5.2.1. aus 39 dargestellt und mehrmals aus Methanol/Diethylether umkristallisiert.

Ansatz: 2,2g 39 12,5mmol
2,3g Tosylhydrazid 12,5mmol

Ausbeute: 2,9g (67% d.Th.)

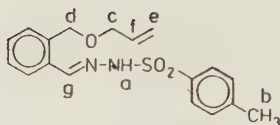
Smp.: 94- 96°C

IR: 3200, 3030, 2980, 2880, 2850, 1600, 1500, 1480, 1450, 1420,
1385, 1365, 1320, 1305, 1285, 1240, 1220, 1180, 1155, 1090,
1070, 1040, 1005, 950, 930, 850, 810, 760, 705, 665 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $M = 344,44\text{g/mol}$

	%C	%H	%N
ber.:	62,77	5,85	8,13
gef.:	62,74	5,86	8,04

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,74	brs	1H		H _a
2,41	s	3H		H _b
3,98	td	2H	1,2/5,4	H _c
4,60	s	2H		H _d
5,18	tdd	1H	1,2/2,0/10,0	H _e
5,25	tdd	1H	1,2/2,0/17,4	H _e
5,93	tdd	1H	5,4/10,0/17,4	H _f
7,25- 7,95	k	8H		aromatische H
8,08	s	1H		H _g

6.2.1.6. 2-Allyloxymethylbenzaldehydesulfonylhydrazonnatriumsalz (41)

40 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2. in das Natriumsalz 41 überführt.

Ansatz: 0,86g 40 2,5mmol
 0,1g Natriumhydrid (60%-ig in Paraffinöl) 2,5mmol
 Ausbeute: 0,87g (95% d.Th.)

6.2.1.7. 2-Allyloxymethylbenzaldehydesulfonylhydrazonlithiumsalz (42)

Die Darstellung des Lithiumsalzes 42 erfolgte analog zu 6.1.1.7..

Ansatz: 0,86g 40 2,5mmol
 20mg Lithiumhydrid 2,5mmol
 Ausbeute: 0,86g (98% d.Th.)

6.2.2. Umsetzungen

6.2.2.1. Photolysen in Methanol (Tab.VI)

Jeweils 35mg 40 (0,1mmol) wurden in 4ml 0,2M methanolischer Natrium-methanolatlösung belichtet. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 Stunde. Unmittelbar nach der Photolyse wurde 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran als innerer Standard zugegeben.

AGC:	34,5m OV1 140°C	30m Marlophen 130°C	20m OV17 120°C
Verbindung	t _R /s	t _R /s	t _R /s
<u>16</u>	224	123	230
<u>49</u>	369	166	379
<u>50</u>	398	194	438
<u>51</u>	411	205	457
<u>52</u>	469	267	563
<u>53</u>	633	377	853
<u>39</u>	705	629	1144
<u>54</u>	736	409	981
<u>38</u>	876	1554	

16, 38 und 39, sowie 2-Methylbenzylallylether (49), 1-Allyloxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (50) und 2-Methoxymethylbenzylallylether (54) wurden anhand authentischer Proben im AGC identifiziert. Die Charakterisierung von 1-Allyl-1,3-dihydroisobenzofuran (51), 6-Vinyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (52) und 3-Oxa-5,6-benzobicyclo[5.1.0]-oktan (53) wird im Abschnitt 6.2.2.2. beschrieben.

6.2.2.2. Photolysen in aprotischen Lösungsmitteln (Tab.VI)

Man bestrahlte jeweils 0,025M Lösungen des Natriumsalzes 41 bzw. des Lithiumsalzes 42 in absolutem Diethylen glykoldimethylether und in absolutem N,N-Dimethylformamid. Als Standard diente 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran.

AGC: siehe unter 6.2.2.1.

16, 50, 51, 52, 53 und 54 konnten mittels HPLC isoliert werden.

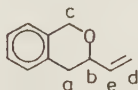
HPLC: n-Hexan: Diethylether= 95: 5, 6ml/min
 $t_R(\underline{50}) = 14,7\text{min}$, $t_R(\underline{52}) = 15,8\text{min}$, $t_R(\underline{51}) = 20,2\text{min}$
 $t_R(\underline{16}) = 27,3\text{min}$, $t_R(\underline{53}) = 35,8\text{min}$, $t_R(\underline{54}) = 42,3\text{min}$

Die aufgenommenen Spektren von 50 und 54 stimmten mit den unter 6.2.3.2. bzw. 6.2.3.3. beschriebenen Spektren überein. Die Spektren von 16 entsprachen den Literaturspektren¹²⁹⁾.

Charakterisierung von 6-Vinyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (52)

IR: 3060, 3010, 2920, 2890, 2830, 1600, 1490, 1445, 1360, 1330, 1240, 1195, 1075, 1030, 985cm^{-1}

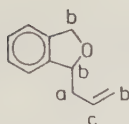
¹H-NMR:



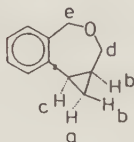
δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,83	d	2H	6,5	H _a
4,24	ddt	1H	1,2/5,4/6,5	H _b
4,90	s	2H		H _c
5,19	ddd	1H	1,2/1,9/10,2	H _d
5,37	ddd	1H	1,2/1,9/17,3	H _d
6,05	ddd	1H	5,4/10,2/17,3	H _e
6,95- 7,35	k	4H		aromatische H

Charakterisierung von 1-Allyl-1,3-dihydroisobenzofuran (51)

IR: 3070, 3020, 2970, 2890, 2850, 1600, 1460, 1425, 1355, 1315, 1250, 1100, 1035, 990, 840cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,48- 2,72	k	2H	H_a
5,04- 5,44	k	5H	H_b
5,66- 6,17	k	1H	H_c
7,15- 7,40	k	4H	aromatische H

Charakterisierung von 3-Oxa-5,6-benzobicyclo[5.1.0]oktan (53) $^1\text{H-NMR}$:

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
0,35	dd	1H	4,6/9,6	H_a
0,85- 1,35	k	2H		H_b
2,34	dt	1H	4,6/8,6	H_c
2,80- 3,26	k	1H		H_d
3,38- 3,76	k	1H		H_d
5,23- 5,45	k	2H		H_e
7,05- 7,70	k	4H		aromatische H

Ein absolut schlüssiger Strukturbeweis konnte aufgrund der geringen Substanzmenge leider nicht erbracht werden.

6.2.2.3. Thermolysen (Tab.VI)

365mg des Natriumsalzes 41 (1mmol) wurden wie unter 5.2.7. beschrieben bei 280°C pyrolysiert. Es wurden 51mg Produktgemisch aufgefangen, was einer Ausbeute von 32% (bezogen auf eine Produktsummenformel von $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$) entspricht.

AGC:	20m OV17 120°C	30m Marlophen 130°C
Verbindung	t _R /s	t _R /s
?	175	120
<u>16</u>	230	123
?	343	130
<u>51</u>	457	205
<u>52</u>	563	267
?	645	290
<u>53</u>	853	377
<u>39</u>	1144	629

6.2.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.2.3.1. 2-Methylbenzylallylether (49)⁴¹⁾

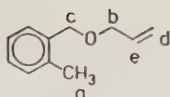
49 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. aus dem Alkohol 38 dargestellt.

Ansatz: 0,61g 38 5mmol
 0,15g Natriumhydrid 6,25mmol
 0,61g Allylbromid 5mmol

Ausbeute: 0,54g (66% d.Th.)

IR: 3060, 3020, 2920, 2860, 1600, 1490, 1455, 1420, 1375, 1345,
 1285, 1260, 1215, 1185, 1080, 1060, 1000, 910, 800cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



60MHz, CDCl_3

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,30	s	3H	H_a
3,90- 4,10	k	2H	H_b
4,45	s	2H	H_c
5,00- 5,40	k	2H	H_d
5,60- 6,30	k	1H	H_e
7,00- 7,30	k	4H	aromatische H

6.2.3.2. 1-Allyloxy-1,2-dihydrobenzocyclobuten (50)

A) aus 1,2-Dihydrobenzocyclobutenol (29)⁴³⁾

29 wurde analog zu 6.1.3.2. mit Silber-I-oxid und Allylbromid umgesetzt.

Ansatz: 300mg 29 2,5mmol
 700mg Silber-I-oxid
 300mg Allylbromid 2,5mmol

Die Reaktion wurde 14 Tage im AGC verfolgt. Einmal am Tag wurde das Silber-I-oxid abfiltriert und das Filtrat zu frisch gefälltem Silber-I-oxid gegeben. Ein vollständiger Umsatz wurde aber auch so nicht erreicht.

AGC: 34,5m OV1, 140°C

Verbindung	t_R/s	% 245	% 285	% 409	% 51,7	% 51,9
<u>34</u>	245	6,1	50,4	51,7	51,9	
<u>29</u>	285	86,3	45,8	44,1	44,9	
<u>50</u>	409	7,7	3,8	4,2	3,3	

B) aus Benzocyclobutenontosylhydrazon⁴²⁾

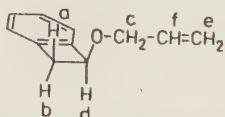
40mg Benzocyclobutenontosylhydrazon (0,14mmol) wurden in 5ml einer 0,2M Allylalkohollösung in Allylalkohol belichtet. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 Stunde.

AGC: Rohprodukt
 8m Cw20M, 80°C, $t_R = 617s$, 85,0%
 HPLC-getrennt
 8m Cw20M, 80°C, $t_R = 617s$, 98,9%

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 10ml/min, $t_R = 7,6min$

IR: 3060, 3010, 2960, 2920, 2860, 1600, 1420, 1335, 1325, 1260, 1195, 1150, 1135, 1110, 1060, 1020, 990cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,11	dd	1H	2,1/14,1	H _a
3,48	dd	1H	4,3/14,1	H _b
4,16	td	2H	1,2/ 5,6	H _c
5,07	dd	1H	2,1/ 4,3	H _d
5,16	tdd	1H	1,2/1,7/ 9,9	H _e
5,28	tdd	1H	1,2/1,7/17,1	H _e
6,03	tdd	1H	5,6/9,9/17,1	H _f
7,05- 7,35	k	4H		aromatische H

6.2.3.3. 2-Methoxymethylbenzylallylether (54)

Man methylierte den Alkohol 38 nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. zu 54.

Ansatz: 0,36g 38 2mmol
 60mg Natriumhydrid 2,5mmol
 0,56g Methyljodid 4mmol

Ausbeute: 0,27g (70% d.Th.)

AGC: Rohprodukt
 28,5m Marlophen, 150°C, $t_R = 1260s$, 94,2%

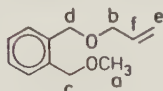
AGC: HPLC-getrennt

28,5m Marlophen, 150°C, t_R = 1260s, 99,2%

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 80: 20, 10ml/min, t_R = 9,8min

IR: 3070, 3020, 2980, 2930, 2870, 2820, 1600, 1445, 1365, 1285, 1260, 1215, 1190, 1080, 990, 910cm⁻¹

¹H-NMR:



60MHz, CDCl₃

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,35	s	3H	H _a
3,90- 4,10	k	2H	H _b
4,50	s	2H	H _c
4,60	s	2H	H _d
5,00- 5,40	k	2H	H _e
5,60- 6,20	k	1H	H _f
7,10- 7,40	k	4H	aromatische H

Elementaranalyse:

C₁₂H₁₆O₂

M = 192,26g/mol

%C

%H

ber.:

74,97

8,39

gef.:

74,96

8,38

6.3. Synthesen und Umsetzungen zu 3.3.

6.3.1. Synthesen

6.3.1.1. 1-Hydroxy-1,3-dihydroisobenzofuran (56)⁵¹⁾

60ml einer 1M Diisobutylaluminiumhydridlösung in Toluol (0,06mol) wurden innerhalb von 5 Minuten zu einer auf -78°C gekühlten und heftig gerührten Lösung von 2,68g Phthalid (0,02mol) in 50ml trockenem Toluol getropft. Man rührte 5 Minuten bei -78°C und tropfte 50ml gesättigte Kaliumnatriumtartratlösung zu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 2,7g (100% d.Th.) Rohprodukt

AGC: 29,5m OV1, 140°C

	<u>56</u>	<u>55</u>	<u>57</u>
t_R/s	609	768	941
%	40,0	7,2	52,8

Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

6.3.1.2. 2-Hydroxymethylbenzaldehydtosylhydrazon (58)

2,2g Tosylhydrazid (11,8mmol) wurden in siedendem Methanol gelöst, mit 1,62g rohem 56 (40%-ig, entsprechend 4,8mmol reinem 56) und einigen Tropfen 1%-iger methanolischer Salzsäure versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das bereits in der Siedehitze ausfallende Tosylhydrazon 58 wurde über eine Glassinterfritte abgesaugt und mehrmals aus Methanol umkristallisiert.

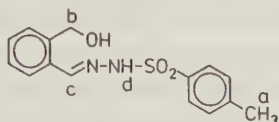
Ausbeute: 1,04g (72% d.Th. bezogen auf das eingesetzte reine 56)

Smp.: 179- 180°C (Zersetzung)

IR: 3650- 3200, 3200- 2990, 2930, 2880, 2760, 1600, 1410, 1360, 1330, 1310, 1290, 1225, 1205, 1190, 1160, 1085, 1005, 955, 940, 890, 865, 815, 765, 740, 660cm⁻¹

¹H-NMR:

80MHz, d₆-DMSO



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,36	s	3H		H _a
4,54	d	2H	5,2	H _b
5,17	t	1H	5,2	Hydroxyl-H
7,20- 7,85	k	8H		aromatische H
8,20	s	1H		H _c
10,37	brs	1H		H _d

Elementaranalyse: C₁₅H₁₆N₂O₃S M= 304,37g/mol

	%C	%H	%N
ber.:	59,19	5,30	9,20
gef.:	59,25	5,33	9,26

6.3.1.3. 2-Hydroxymethylbenzaldehydoxim (59)⁵²⁾

1g rohes 56 (40%-ig, entsprechend 2,9mmol reinem 56) wurde zu einer Suspension von 1,1g Hydroxylaminhydrochlorid (15,8mmol) und 1,6g Bariumcarbonat (7,9mmol) in Ethanol gegeben und 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde heiß über eine Glassinterfritte abgenutscht, der Feststoff mit wenig Ethanol gewaschen und die vereinigten Filtrate am Rotavapor eingedampft.

Ausbeute: 1g Rohprodukt

AGC: 29,5m OV1, 140°C

	<u>55</u>	<u>57</u>	<u>59</u>
t _R /s	771	959	1980
%	5,5	49,2	45,3

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

6.3.1.4. 2-Hydroxymethylbenzylaminhydrochlorid (61)

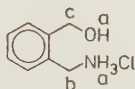
Zu einer Suspension von 1,3g Lithiumaluminiumhydrid (34,3mmol) in 50ml absolutem Diethylether tropfte man eine Lösung von 1g rohem 59 in 20ml absolutem Diethylether und erhitze die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluß. Man hydrolysierte vorsichtig, bis die entstandenen Lithium- und Aluminiumhydroxide einen gut filtrierbaren Niederschlag bildeten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat über Natriumcarbonat getrocknet und anschließend mit Chlorwasserstoff begast. Die anfallenden Kristalle des Aminhydrochlorids 61 wurden mehrmals aus Methanol/Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 0,5g (96% d.Th. bezogen auf das eingesetzte reine 59)

Smp.: 220- 222°C (Lit.: 225°C)⁵³⁾

IR: 3600- 2500, 3300, 3060, 2950, 2920, 1610, 1560, 1460, 1380, 1315, 1285, 1220, 1210, 1185, 1160, 1105, 1060, 1040, 1010, 960, 935, 875, 835, 765, 755, 745, 730cm⁻¹

¹H-NMR:



80MHz, d₆-DMSO

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,28	brs	2H	H _a
4,06	s	2H	H _b
4,58	s	2H	H _c
7,25- 7,60	k	4H	aromatische H
7,68	brs	2H	H _a

6.3.2. Umsetzungen

6.3.2.1. Photolysen (Tab.X)

Jeweils 30mg des Tosylhydrazons 58 (1mmol) wurden in 4ml 0,2M alkoholischer Alkohollösung belichtet. Als Reaktionsmedium wurde Trifluor-

ethanol, Wasser, Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol gewählt. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 Stunde. 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) wurde als interner Standard zur Ausbeutebestimmung zugesetzt.

AGC:	29,5m OV1 140°C	34,5m OV1 140°C
Verbindung	t _R /s	t _R /s
<u>27</u>	336	181
<u>16</u>	353	191
?	403	
<u>56</u>	609	360
<u>63</u>	717	424
<u>64</u>	746	
<u>55</u>	768	457
<u>65</u>	926	
<u>57</u>	941	586
<u>66</u>	1470	

2-Methoxymethylbenzylalkohol (63), o-Xylylyldiol (57) und 2-tert.-Butoxymethylbenzylalkohol (66) wurden anhand authentischer Proben im AGC identifiziert. 2-Trifluorethoxymethylbenzylalkohol (64) und 2-Ethoxymethylbenzylalkohol (65) wurden mittels HPLC isoliert und durch die vermessenen Spektren charakterisiert.

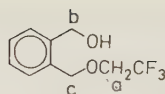
Charakterisierung von 2-Trifluorethoxymethylbenzylalkohol (64)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 50: 50, 10ml/min, t_R= 13,8min

IR: 3600, 3520, 3070, 3020, 2930, 2880, 1450, 1405, 1305, 1275, 1215, 1165, 1110, 1000, 960, 825cm⁻¹

Elementaranalyse:	C ₁₀ H ₁₁ F ₃ O ₂	M= 220,19g/mol
	%C	%H
ber.:	54,55	5,04
gef.:	54,46	4,94

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,15	brs	1H		Hydroxyl-H
3,84	quart	2H	8,4	H_a
4,73	brs	2H		H_b
4,78	s	2H		H_c
7,25- 7,50	k	4H		aromatische H

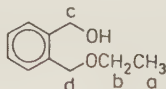
$^{19}\text{F-NMR}$: Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigte bei -74,5ppm ein Triplett mit $J_{\text{HF}} = 8,4\text{Hz}$.

Charakterisierung von 2-Ethoxymethylbenzylalkohol (65)¹³⁰⁾

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 50: 50, 10ml/min, $t_R = 18,6\text{min}$

IR: 3600, 3550- 3300, 3070, 3020, 2970, 2920, 2870, 1415, 1375, 1350, 1200, 1075, 1010, 960cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,23	t	3H	7,0	H_a
2,95	brs	1H		Hydroxyl-H
3,58	quart	2H	7,0	H_b
4,57	s	2H		H_c
4,64	s	2H		H_d
7,20- 7,40	k	4H		aromatische H

Die Analyse der Photolyseprodukte zeigte weder 1,2-Dihydrobenzocyclobutenol (29) noch 2-Methylbenzaldehyd (34), welcher unter basischen Bedingungen aus 29 gebildet wird⁴³⁾.

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>34</u>	<u>29</u>
t _R /s	211	247
A/%	9,5	90,5
B/%	32,6	67,4

A: 29 in Diethylether

B: 29 3 Stunden bei Raumtemperatur in methanolischer
Natriummethanolatlösung gerührt

6.3.2.2. Desaminierungen (Tab.IX)

Eine Lösung von 30mg 61 (0,18mmol) in 1ml Wasser wurde durch Zugabe von verdünnter Perchlorsäure auf einen pH-Wert von 3,8 gebracht und mit Diethylether überschichtet. Nach Zusetzen einer Lösung von 45mg Natriumnitrit (0,65mmol) in 1 Tropfen Wasser wurde der pH-Wert erneut eingestellt und die Reaktionsmischung 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der Lösung wurde 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) als Standard zugegeben und eine gaschromatographische Analyse durchgeführt.

6.3.2.3. Solvolysen (Tab.VIII)

A) Solvolysen in 1,4-Dioxan/Wasser

Man löste jeweils 50mg o-Xylyldibromid (75) (0,19mmol) in 1ml eines 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisches (1:1; 3:1; 5:1), gab 100mg 2,6-Dimethylpyridin (0,95mmol) hinzu und rührte 10 Stunden bei 80°C. Man versetzte das Reaktionsgemisch mit 80ml gesättigter Kochsalzlösung und extrahierte mehrmals mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. 86 diente als Standard und wurde jeweils vor der Aufarbeitung zugegeben.

Zusätzlich wurden Solvolysen in Gegenwart von 1 bzw. 2,5 Äquivalenten (bezogen auf die eingesetzte Menge 75) Silbertetrafluoroborat durchgeführt.

B) Solvolysen in Natronlauge

Je 50mg 75 (0,19mmol) wurden mit 1ml 0,2N, 1,0N, 2,5N und 5,0N Natronlauge und 0,1ml 1,4-Dioxan 10 Stunden bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte analog zu A.

6.3.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.3.3.1. o-Xylyldiol (57)⁵⁴⁾

57 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. durch Reduktion von 55 mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

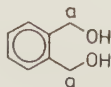
Ansatz: 6,7g 55 50mmol
2,85g Lithiumaluminiumhydrid 75mmol

Ausbeute: 5,1g (74% d.Th.)

Smp.: 64- 66°C (Lit.: 62- 64°C)¹³¹⁾

IR: 3600- 3000, 3060, 3030, 2960, 2920, 2890, 1600, 1430, 1400, 1360, 1320, 1240, 1210, 1180, 1105, 1030, 995, 940, 870, 830, 755cm⁻¹

¹H-NMR:



60MHz, CDCl₃

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,35	hrs	2H	Hydroxyl-H
4,45	s	4H	H _a
7,10	hrs	4H	aromatische H

6.3.3.2. 2-tert.-Butoxymethylbenzylalkohol (66)

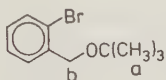
A) 2-Brombenzyl-tert.-butylether (77)⁵⁵⁾

Eine Lösung von 5g 2-Brombenzylbromid (20mmol) in 5ml absolutem Tetrahydrofuran wurde zu einer Suspension von 2,8g Kalium-tert.-butanolat (25mmol) in 25ml absolutem Tetrahydrofuran getropft und 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Diethylether wurde die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 4,8g (99% d.Th.)

IR: 3060, 2970, 2900, 2870, 1600, 1580, 1465, 1440, 1390, 1380, 1365, 1260, 1235, 1195, 1115, 1085, 1065, 1045, 1020, 940, 890, 860, 745, 665cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,32	s	9H	H _a
4,48	s	2H	H _b
7,05- 7,60	k	4H	aromatische H

B) 2-tert.-Butoxymethylbenzylalkohol (66)⁵⁵⁾

Unter Stickstoff tropfte man eine Lösung von 0,97g 77 (4mmol) in 4ml absolutem Tetrahydrofuran zu einer Suspension von 0,12g Magnesiumspänen (5mmol) und 1 Kristall Jod in 2ml absolutem Tetrahydrofuran. Nachdem man 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt hatte, tropfte man eine Lösung von 0,24g Paraformaldehyd (8mmol) in 20ml absolutem Tetrahydrofuran zu und erhitze erneut 8 Stunden unter Rückfluß. Man verdünnte mit Diethylether, setzte 20ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, schüttelte gut durch und trennte die organische Phase ab. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat dampfte man das Lösungsmittel am Rotavapor ab und reinigte den Rückstand mittels HPLC.

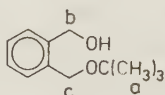
Ausbeute: 0,3g (39% d.Th.) nach der HPLC-Trennung

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 50: 50, 10ml/min, t_R = 11,7min

AGC: 8m CW20M, 130°C , $t_R = 705\text{s}$, 100%

IR: 3650- 3150, 3060, 3020, 2970, 2930, 2870, 1450, 1390, 1360, 1235, 1195, 1110, 1050, 1015, 960, 895, 865, 745cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,32	s	9H	H_a
3,05	brs	1H	Hydroxyl-H
4,53	s	2H	H_b
4,62	s	2H	H_c
7,20- 7,45	k	4H	aromatische H

6.3.3.3. 2-Methoxymethylbenzylalkohol (63)

A) 2-Methoxymethylbenzoesäure (82)⁵⁵⁾

Zu der mit Eiswasser gekühlten und heftig gerührten Lösung von 1g Phthalid (55) (7,5mmol) und einer Spatelspitze Benzyltriethylammoniumchlorid in 20ml 20%-iger Natronlauge wurden langsam 5,7g Dimethylsulfat (45mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 Stunden auf 80°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an und den anfallenden Niederschlag saugte man über einen Büchnertrichter ab.

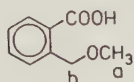
Zur Reinigung wurde der Feststoff in gesättigter Natriumcarbonatlösung aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Diethylether extrahiert und erneut mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt.

Ausbeute: 1,05g (84% d.Th.)

IR: 3300- 2400, 1680, 1595, 1570, 1480, 1445, 1405, 1370, 1300, 1270, 1200, 1180, 1165, 1140, 1110, 1070, 965, 925, 825, 805, 780, 735, 725, 660cm^{-1}

Smp.: 91- 93°C (Lit.: 92- 93°C)⁵⁵⁾

¹H-NMR:



80MHz, d₆-DMSO

δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,36	s	3H	H _a
4,77	s	2H	H _b
7,30- 7,95	k	4H	aromatische H
9,86	brs	1H	Carboxyl-H

B) 2-Methoxymethylbenzylalkohol (63)⁵⁵⁾

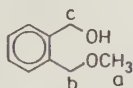
82 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. mit Lithiumaluminiumhydrid zu 63 reduziert.

Ansatz: 1g 82 6mmol
0,34g Lithiumaluminiumhydrid 9mmol

Ausbeute: 0,5g (55% d.Th.)

IR: 3600- 3100, 3040, 3000, 2900, 2850, 2800, 1440, 1370, 1185,
1150, 1110, 1080, 1035, 1000, 935, 900, 750cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,12	brs	1H	Hydroxyl-H
3,27	s	3H	H _a
4,38	s	2H	H _b
4,42	s	2H	H _c
7,09- 7,24	k	4H	aromatische H

6.4. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.

6.4.1. Synthesen

6.4.1.1. 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran-2-on (89)⁷⁰⁾

Man gab 5g 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) (37mmol) in einem Druckgefäß zu einer Suspension von 8g Pyridiniumchlorochromat (37mmol) in 100ml trockenem Methylenchlorid und erhitze das verschlossene Gefäß auf 70°C. Nach 2 bzw. 4 Stunden wurden erneut jeweils 8g PCC (37mmol) zugegeben. Die gesamte Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Nach Zugabe von 10g Kieselgel (Si60, 230mesh) wurde bis zur Trockne einrotiert. Das so erhaltene Pulver wurde auf eine vorbereitete Kieselgelsäule (Si60, 230mesh, 10cm Länge) gerieselt und das Produkt mit einem 2:1-Gemisch aus Diethylether und n-Pentan eluiert.

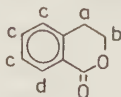
Ausbeute: 5,3g (95% d.Th.)

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>86</u>	<u>89</u>
t_R/s	264	786
%	0,2	99,8

IR: 3070, 3040, 3000, 2960, 2900, 1710, 1605, 1460, 1425, 1390, 1350, 1290, 1240, 1190, 1155, 1120, 1090, 1055, 1025, 950, 905, 800, 740, 695, 635cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,05	t	2H	6,0	H _a
4,53	t	2H	6,0	H _b
7,20- 7,66	k	3H		H _c
8,00- 8,15	k	1H		H _d

6.4.1.2. Methyl-2-[2-methoxyethyl]benzoat (90)

A) Kalium-2-[2-hydroxyethyl]benzoat

1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran-2-on (89) wurde analog 6.1.1.1.A mit Kaliumhydroxid in wässrigem Methanol verseift.

Ansatz: 5,2g 89 35mmol
 2,0g Kaliumhydroxid 35mmol

Ausbeute: 7,1g (99% d.Th.)

B) Methyl-2-[2-methoxyethyl]benzoat (90)⁷¹⁾

Kalium-2-[2-hydroxyethyl]benzoat wurde analog 6.1.1.1.B mit Natriumhydrid und Methyljodid zu 90 umgesetzt.

Ansatz: 7,1g Kalium-2-[2-hydroxyethyl]benzoat 35mmol
 0,84g Natriumhydrid 35mmol
 9,9g Methyljodid 70mmol

Ausbeute: 5,5g (81% d.Th.)

LPLC: n-Hexan: Diethylether= 60: 40, 12ml/min

Fraktion 1: t_R = 15min

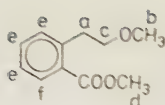
Fraktion 2: t_R = 35min

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>90</u>	<u>89</u>	
t_R /s	738	769	
%	62,5	37,5	roh
%	97,1	2,9	LPLC 1
%	2,5	97,5	LPLC 2

IR: 3060, 3020, 2980, 2950, 2930, 2880, 2820, 1705, 1600, 1575,
 1445, 1435, 1375, 1290, 1260, 1190, 1085, 960cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,24	t	2H	6,6	H _a
3,33	s	3H		H _b
3,63	t	2H	6,6	H _c
3,88	s	3H		H _d
7,15- 7,55	k	3H		H _e
7,80- 7,95	k	1H		H _f

6.4.1.3. 2-[2-Methoxyethyl]benzylalkohol (91)⁵⁵⁾⁷²⁾

Den Ester 90 reduzierte man nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. mit Lithiumaluminiumhydrid zu 91.

Ansatz: 3,5g 90 18mmol
1,0g Lithiumaluminiumhydrid 27mmol

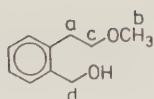
Ausbeute: 2,2g (73% d.Th.)

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>91</u>	<u>92</u>
t _R /s	667	912
%	97,0	3,0

IR: 3600, 3550- 3250, 3060, 3010, 2930, 2880, 2830, 2730, 1600, 1435, 1375, 1300, 1255, 1225, 1175, 1100, 1005, 835, 820cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,93	t	2H	6,1	H_a
3,27	s	3H		H_b
3,55	brs	1H		Hydroxyl-H
3,60	t	2H	6,1	H_c
4,58	s	2H		H_d
7,15- 7,40	k	4H		aromatische H

6.4.1.4. 2-[2-Methoxyethyl]benzaldehyd (93)

93 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.4. durch Oxidation des Alkohols 91 mit Pyridiniumchlorochromat dargestellt.

Ansatz: 1,51g 91 9mmol
2,95g PCC 14mmol

Ausbeute: 1,38g (92% d.Th.)

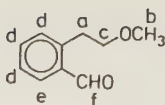
HPLC: n-Hexan: Diethylether= 80: 20, 8ml/min, t_R = 19,0min
n-Hexan: Diethylether= 90: 10, 8ml/min, t_R = 25,0min

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>93</u>	<u>91</u>
t_R/s	497	658
%	98,1	1,9

IR: 3070, 3020, 2980, 2930, 2870, 2820, 2740, 1685, 1600, 1570,
1450, 1375, 1290, 1260, 1245, 1210, 1190, 1160, 1105, 860 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,27	t	2H	6,2	H_a
3,30	s	3H		H_b
3,63	t	2H	6,2	H_c
7,25- 7,65	k	3H		H_d
7,75- 7,90	k	1H		H_e
10,25	s	1H		H_f

6.4.1.5. 2-[2-Methoxyethyl]benzaldehydtosylhydrazon (94)

Die Darstellung des Tosylhydrazons 94 erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1.. Das Produkt wurde mehrmals aus Diethylether/ n-Pentan umkristallisiert.

Ansatz: 1,3g 93 8mmol
1,5g Tosylhydrazid 8mmol

Ausbeute: 1,6g (61% d.Th.)

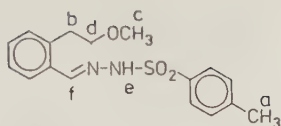
Smp.: 83- 85°C

IR: 3230, 3060, 3020, 2990, 2970, 2930, 2870, 2840, 1595, 1420, 1380, 1355, 1325, 1185, 1170, 1160, 1115, 1055, 950, 930, 840, 825, 815, 780, 660 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $M = 332,43\text{g/mol}$

	%C	%H	%N
ber.:	61,42	6,06	8,43
gef.:	61,40	6,06	8,49

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,40	s	3H		H_a
2,96	t	2H	6,6	H_b
3,27	s	3H		H_c
3,50	t	2H	6,6	H_d
7,15- 7,95	k	9H		aromatische H und NH
8,07	s	1H		H_e

6.4.1.6. 2-[2-Methoxyethyl] benzaldehydotosylhydrazonnatriumsalz (95)

Nach der Vorschrift 5.2.2. wurde das Tosylhydrazon 94 mit Natriumhydrid zu 95 deprotoniert.

Ansatz:	250mg <u>94</u>	0,8mmol
	35mg Natriumhydrid (60%-ig in Paraffinöl)	0,9mmol
Ausbeute:	230mg (86% d.Th.)	

6.4.1.7. 2-[2-Methoxyethyl] benzaldehydoxim (96)

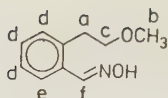
Der Aldehyd 93 wurde analog 6.3.1.3. zum Oxim 96 umgesetzt.

Ansatz:	0,6g <u>93</u>	3,7mmol
	0,5g Hydroxylaminhydrochlorid	7,4mmol
	0,7g Bariumcarbonat	3,7mmol
Ausbeute:	0,6g (93% d.Th.)	

AGC: 34,5m OV1, 140°C , $t_R = 1371\text{s}$, 95,4%

IR: 3570, 3500- 3100, 3070, 3020, 2930, 2870, 2820, 1600, 1445, 1380, 1295, 1265, 1245, 1220, 1195, 1100cm^{-1}

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,03	t	2H	7,0	H _a
3,33	s	3H		H _b
3,57	t	2H	7,0	H _c
7,15- 7,35	k	3H		H _d
7,55- 7,75	k	1H		H _e
8,42	s	1H		H _f
9,50	brs	1H		Hydroxyl-H

6.4.1.8. 2-[2-Methoxyethyl]benzylaminhydrochlorid (98)

Man reduzierte das Oxim 96 analog 6.3.1.4. zu 2-[2-Methoxyethyl]benzylamin (97) und überführte dieses in das Hydrochlorid 98, welches aus Methanol/Essigsäureethylester umkristallisiert wurde.

Ansatz: 0,5g 96 2,8mmol
0,2g Lithiumaluminiumhydrid 5,3mmol

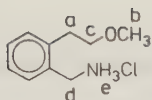
Ausbeute: 0,23g (41% d.Th.)

Smp.: 135- 136°C

IR: 3200, 3130, 3040, 2960, 2920, 2780, 2670, 2570, 1600, 1465, 1370, 1250, 1225, 1175, 1095, 1035, 990, 965, 950, 870, 830, 755, 745, 720cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₀H₁₆ClNO M= 201,70g/mol

	%C	%H	%N
ber.:	59,55	8,00	6,94
gef.:	59,61	8,13	7,08

$^1\text{H-NMR}$:80MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,87	t	2H	6,6	H_a
3,23	s	3H		H_b
3,52	t	2H	6,6	H_c
4,02	s	2H		H_d
7,15- 7,55	k	4H		aromatische H
8,50	brs	3H		H_e

6.4.1.9. 2-[2-Methoxyethyl]phenyldiazomethan (99)

Das Tosylhydrazonnatriumsalz 95 wurde in einer Apparatur, die der unter 5.2.7. beschriebenen Apparatur sehr ähnlich war, auf 60°C erhitzt. Die dabei gebildete Diazoverbindung 99 wurde im Ölpumpenvakuum überdestilliert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. 99 wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

6.4.2. Umsetzungen

6.4.2.1. Photolysen in protischen Lösungsmitteln (Tab.XI)

Tosylhydrazon 94 wurde in verschiedenen Alkoholen, sowie Alkohol/Wasser- und Wasser/1,4-Dioxan-Gemischen belichtet. Die Konzentration des Tosylhydrazons 94 betrug in der Regel 0,025M, die der entsprechenden Base (Alkoholat bzw. Natriumhydroxid) 0,2M. Die Bestrahlungsdauer lag bei 1 Stunde. Als Lösungsmittel fungierten Trifluorethanol, Wasser, Methanol und Ethanol, sowie Methanol/Wasser-(3:1, 1:1, 1:3, 1:7, 1:15) und Wasser/1,4-Dioxan-Gemische (15:1, 7:1, 3:1). Jeweils unmittelbar nach der Belichtung wurde 1,3-Dihydroisobenzofuran (16) als innerer Standard zugesetzt.

2-[2-Methoxyethyl]toluol (105), 1-Methoxyindan (106), 2-Methoxyindan (108), 1-Methoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (122), 2-Methyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (107) und 1,2,4,5-Tetrahydro-3-benzoxepin (109), sowie 2-[2-Methoxyethyl]benzylmethylether (111) und 2-[2-Methoxyethyl]benzylethylether (112) wurden im AGC anhand authentischer Proben nachgewiesen.

Der Trifluorethylether 110 wurde mittels HPLC aus der Reaktionslösung isoliert und mit Hilfe der erhaltenen Spektren identifiziert.

AGC:	34,5m OV1 120°C	24,5m OV1 100°C
Verbindung	t _R /s	t _R /s
<u>86</u>	411	535
<u>122</u>	421	560
<u>105</u>	427	590
<u>106</u>	484	656
<u>107</u>	490	
<u>108</u>	513	703
<u>109</u>	596	819
<u>93</u>	896	1303
<u>110</u>	984	
<u>111</u>	1029	
<u>91</u>	1308	2099
<u>112</u>	1447	2279

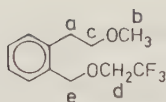
Charakterisierung von 2-[2-Methoxyethyl]benzyltrifluorethylether (110)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 10ml/min, t_R= 15,8min

AGC: 29,5m OV1, 120°C, t_R= 795s, 99,8%

IR: 3060, 3020, 2980, 2920, 2870, 2830, 1450, 1410, 1380, 1280, 1220, 1160, 1110, 995, 965, 825cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,94	t	2H	7,0	H_a
3,34	s	3H		H_b
3,59	t	2H	7,0	H_c
3,83	quart	2H	6,5	H_d
4,72	s	2H		H_e
7,15- 7,35	k	4H		aromatische H

$^{19}\text{F-NMR}$: Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum wies bei -75,0ppm ein Triplett mit $J_{\text{HF}} = 6,5\text{Hz}$ auf.

Elementaranalyse:	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$	M= 248,25g/mol
	%C	%H
ber.:	58,06	6,09
gef.:	58,15	6,15

6.4.2.2. Photolysen in aprotischen Lösungsmitteln (Tab.XII)

Man photolysierte jeweils 0,025M Lösungen des Natriumsalzes 95 in Diethylen glykoldimethylether und Tetrahydrofuran, sowie in Diglyme in Gegenwart von Natriumhydrid.

Ferner belichtete man die Diazoverbindung 99 in Hexafluorbenzol. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 Stunde. Als innerer Standard diente 1,3-Dihydroisobenzofuran (16).

AGC: siehe 6.4.2.1.

6.4.2.3. Thermolysen (Tab.XII)

Das Natriumsalz 95 wurde wie unter 5.2.7. beschrieben bei einer Temperatur von 320°C thermolysiert. Es wurden nur analytische Zersetzungen durchgeführt (30mg 95) und die Ausbeute wurde durch Zusatz von 16 nach der Pyrolyse im AGC bestimmt.

6.4.2.4. Desaminierungen (Tab.XIII)

30mg 2-[2-Methoxyethyl]benzylaminhydrochlorid (98) (0,15mmol) wurden mit 41mg Natriumnitrit (0,6mmol) analog 6.3.2.2. desaminiert. Als interner Standard diente 16.

6.4.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.4.3.1. 2-[2-Methoxyethyl]toluol (105)

A) 2-[2-Hydroxyethyl]toluol (113)⁷⁵⁾132).

Man tropfte 4,8g Bortrifluoridetherat (34mmol) zu einer Lösung von 1,5g Natriumborhydrid (40mmol) in 25ml absolutem Diglyme. Das dabei gebildete Diboran trieb man mit einem leichten Stickstoffstrom in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 2g 2-Methylstyrol (17mmol) in 80ml absolutem Diethylether. Nach beendeter Bortrifluoridetheratzugabe rührte man im Stickstoffstrom 1 Stunde nach. Man hydrolysierte noch in der Reaktionslösung befindliches überschüssiges Diboran vorsichtig mit Eiswasser, versetzte mit 17ml 3N Natronlauge und tropfte langsam 4ml 30%-ige Wasserstoffperoxidlösung zu. Man rührte erneut 1 Stunde und sättigte die wässrige Phase mit Kochsalz. Die organische Phase wusch man mit Eisen-II-sulfatlösung und mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknete sie über Magnesiumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab.

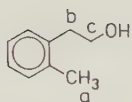
Ausbeute: 2,3g (99% d.Th.) Rohprodukt

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>114</u>	<u>115</u>	<u>113</u>
t_R/s	173	252	309
%	3,6	12,9	83,5

IR: 3600, 3550- 3300, 3100, 3060, 3010, 2940, 2880, 1600, 1485, 1450, 1370, 1330, 1255, 1175, 1150, 1105, 1035cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,15	s	1H		Hydroxyl-H
2,30	s	3H		H _a
2,83	t	2H	6,9	H _b
3,74	t	2H	6,9	H _c
7,11	s	4H		aromatische H

B) 2-[2-Methoxyethyl]toluol (105)⁷⁶⁾

Der Alkohol 113 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Methyljodid methyliert.

Ansatz: 300mg 113 2,2mmol
 80mg Natriumhydrid 3,3mmol
 625mg Methyljodid 4,4mmol

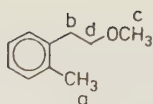
Ausbeute: 300mg (91% d.Th.)

AGC: 34,5m OV1, 120°C

	<u>116</u>	<u>105</u>
t _R /s	302	429
%	15,6	84,4

IR: 3060, 3020, 2960, 2930, 2870, 2830, 1600, 1485, 1450, 1265,
 1100cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,32	s	3H		H_a
2,88	t	2H	7,3	H_b
3,37	s	3H		H_c
3,57	t	2H	7,3	H_d
7,14	brs	4H		aromatische H

6.4.3.2. 1-Methoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (122)

A) 2-Oximino-1-indanon (126)⁸⁴⁾

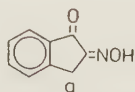
Man versetzte eine Lösung von 5g 1-Indanon (38mmol) in 30ml Ethylenglykolmonomethylether unter Rühren zunächst mit 10ml konzentrierter Salzsäure und dann mit 2,25g Isoamylnitrit (19mmol). Bei beginnender Kristallisation setzte man erneut 2,25g Isoamylnitrit (19mmol) zu und ließ die Reaktionsmischung 1/2 Stunde bei Raumtemperatur stehen. Man goß die Mischung auf 500ml kaltes Wasser, nutschte die anfallenden Kristalle von 2-Oximino-1-indanon (126) ab, wusch sie mit Wasser und kristallisierte sie aus Methanol um.

Ausbeute: 5,05g (83% d.Th.)

Smp.: 195- 210°C (Zersetzung)

Lit.: 200- 220°C (Zersetzung)⁸⁴⁾

$^1\text{H-NMR}$:



80MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,76	s	2H	H_a
7,35- 7,85	k	4H	aromatische H
12,57	s	1H	Hydroxyl-H

IR: 3500- 3000, 2920, 1715, 1650, 1600, 1580, 1465, 1390, 1320, 1295, 1255, 1195, 1175, 1145, 1095, 1020, 960, 900, 870, 835, 795, 775, 735, 675cm⁻¹

B) 2-Diazo-1-indanon (125)⁽⁸⁴⁾⁸⁵⁾

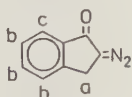
Eine mit einem Eisbad gekühlte Lösung von 5g 126 (31,0mmol) in 100ml 0,32N Natronlauge wurde mit 4ml konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Innerhalb von 20 Minuten wurden 100ml 5%-ige Natriumhypochloridlösung zugetropft, das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die gebildeten Kristalle der Diazoverbindung 125 wurden getrocknet und im Ölpumpenvakuum sublimiert.

Ausbeute: 2,8g (57% d.Th.)

Smp.: 86- 87°C (Lit.: 87- 88°C)⁽⁸⁴⁾

IR: 2070, 1645, 1605, 1465, 1425, 1340, 1320, 1295, 1250, 1180, 1165, 1140, 1080, 930, 785, 730, 665cm⁻¹

¹H-NMR:

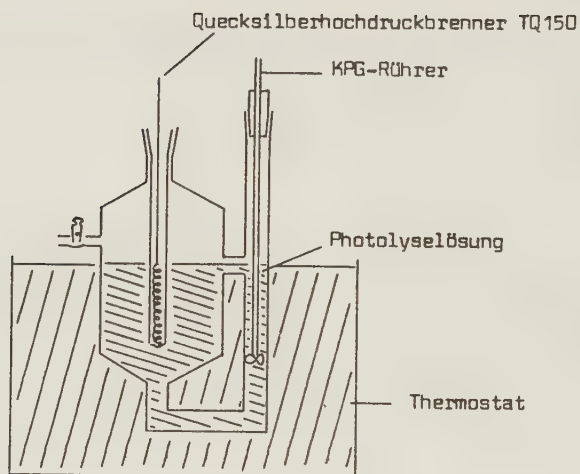


δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,07	s	2H	H _a
7,30- 7,60	k	3H	H _b
7,70- 7,85	k	1H	H _c

C) 1,2-Dihydrobenzocyclobuten-1-carbonsäuremethylester (124)⁽⁸⁵⁾

In der unten beschriebenen Apparatur belichtete man eine Lösung von 1g 125 (6,3mmol) in 750ml absolutem Methanol. Die PhotolyseLösung thermostatierte man auf 20°C. Den Reaktionsverlauf verfolgte man mittels AGC. Nach 6,5 Stunden destillierte man das Methanol über eine Kolonne ab. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.

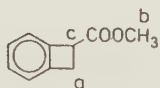
Ausbeute: 0,5g (49% d.Th.)



AGC: 31,5m OV1, 10min 150°C, 10°C/min, 23min 200°C

	<u>124</u>	<u>125</u>	
t_R/s	523	888	
%	75,6	24,4	1,5h
%	90,0	10,0	3h
%	93,3	6,7	4,5h
%	98,8	1,2	6h

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,46	d	2H	4,2	H_a
3,73	s	3H		H_b
4,31	t	1H	4,2	H_c
7,05- 7,35	k	4H		aromatische H

IR: 3070, 3020, 2970, 2950, 2870, 1710, 1610, 1455, 1435, 1345, 1325, 1300, 1265, 1210, 1165, 1100, 1025, 1000, 810cm^{-1}

D) 1-Hydroxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (123)⁸⁶⁾

Der Methylester 124 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol 123 reduziert.

Ansatz: 0,45g 124 2,8mmol
0,16g Lithiumaluminiumhydrid 4,2mmol

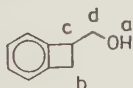
Ausbeute: 0,26g (70% d.Th.)

AGC: 31,5m OV1, 10min 150°C , $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 23min 200°C
 $t_R = 428\text{s}$, 96,5%

IR: 3550, 3500- 3100, 3070, 2920, 2870, 1600, 1455, 1425, 1370, 1270, 1220, 1200, 1170, 1110, 1060, 1025, 950, 870, 830, 740, 710cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:

400MHz, CDCl_3



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,40	s	1H		H_a
2,92	dd	1H	2,5/14,3	H_b
3,30	dd	1H	5,3/14,3	H_b
3,67	dddd	1H	2,5/ 5,3 6,3/ 7,0	H_c
3,82	dd	1H	6,3/11,0	H_d
3,86	dd	1H	7,0/11,0	H_d
7,06- 7,26	k	4H		aromatische H

E) 1-Methoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (122)

Der Alkohol 123 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Methyljodid verethert.

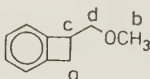
Ansatz: 40mg 123 0,3mmol
 12mg Natriumhydrid 0,5mmol
 85mg Methyljodid 0,6mmol

Ausbeute: 30mg (68% d.Th.)

AGC: 34,5m DV1, 120°C, $t_R = 420s$, 95,4%

IR: 3080, 3040, 2960, 2940, 2880, 1455, 1435, 1300, 1270, 1200,
 1135, 1100, 1025, 810cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,89	dd	1H	2,0/13,1	H _a
3,40	dd	1H	4,9/13,1	H _a
3,44	s	3H		H _b
3,52- 3,94	k	3H		H _c , H _d
7,05- 7,30	k	4H		aromatische H

6.4.3.3. 1-Methoxyindan (106)

A) 1-Indanol (117)⁷⁷⁾

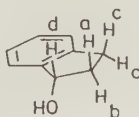
Eine Lösung von 1,3g 1-Indanon (10mmol) in 60ml absolutem Diethylether wurde zu einer Suspension von 0,6g Lithiumaluminiumhydrid (15mmol) in 50ml absolutem Diethylether getropft und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse wurden die gebildeten Hydroxide abfiltriert. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor abdestilliert.

Ausbeute: 1,3g (95% d.Th.)

Smp.: 50- 52°C (Lit.: 54- 54,5°C)^{77b)}

IR: 3580, 3550- 3150, 3070, 3020, 2950, 2850, 1600, 1585, 1475, 1455, 1385, 1320, 1260, 1210, 1180, 1150, 1090, 1040, 950, 850, 820cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,65- 2,10	k	1H		H _a
2,20- 2,65	k	1H		H _b
2,45	brs	1H		Hydroxyl-H
2,70- 3,10	k	2H		H _c
5,15	t	1H	6,2	H _d
7,15- 7,45	k	4H		aromatische H

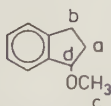
B) 1-Methoxyindan (106)⁷⁹⁾

1-Indanol (117) wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. in den Methylether 106 überführt.

Ansatz: 200mg 117 1,5mmol
 55mg Natriumhydrid 2,3mmol
 425mg Methyljodid 3,0mmol

Ausbeute: 180mg (82% d.Th.)

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,90- 2,55	k	2H		H _a
2,75- 3,40	k	2H		H _b
3,47	s	3H		H _c
4,86	dd	1H	4,4/ 6,4	H _d
7,15- 7,60	k	4H		aromatische H

IR: 3070, 3020, 2930, 2890, 2820, 1600, 1450, 1350, 1280, 1250, 1195, 1150, 1075, 1000cm⁻¹

6.4.3.4. 2-Methoxyindan (108)

A) 2-Indanol (118)⁷⁸⁾¹³³⁾

Inden (119) wurde analog 6.4.3.1.A hydroboriert.

Ansatz: 5g 119 43mmol
 3,8g Natriumborhydrid 100mmol
 12,2g Bortrifluoridetherat 86mmol

Ausbeute: 5,4g (94% d.Th.) Rohprodukt

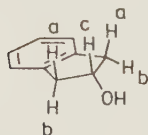
LPLC: Diethylether, 12ml/min, t_R = 15min

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>119</u>	<u>117</u>	<u>118</u>	
t _R /s	176	309	328	
%	17,4	14,1	68,5	roh
%	-	1,3	98,7	LPLC

Smp.: 67- 69°C (Lit.: 70°C)^{78b)}

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,77	s	1H		Hydroxyl-H
2,86	dd	2H	3,6/16,2	H _a
3,22	dd	2H	5,6/16,2	H _b
4,67	tt	1H	3,6/ 5,6	H _c
7,20	bra	4H		aromatische H

IR: 3600- 3100, 3060, 3030, 3010, 2840, 2820, 2800, 1600, 1480,
1455, 1420, 1340, 1305, 1270, 1195, 1035, 950, 925, 735cm⁻¹

B) 2-Methoxyindan (108)⁸⁰⁾

108 wurde durch Umsetzung des Alkohols 118 mit Natriumhydrid und Methyljodid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. gewonnen.

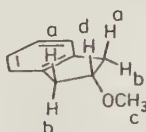
Ansatz: 300mg 118 2,2mmol
80mg Natriumhydrid 3,3mmol
625mg Methyljodid 4,4mmol

Ausbeute: 295mg (90% d.Th.)

AGC: 18m OV17, 140°C, t_R = 455s, 99,5%

IR: 3070, 3040, 3020, 2980, 2930, 2900, 2820, 1450, 1420, 1355,
1315, 1255, 1225, 1205, 1180, 1155, 1110, 1085, 1015, 975cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,93	dd	2H	5,0/16,4	H _a
3,20	dd	2H	6,4/16,4	H _b
3,37	s	3H		H _c
4,25	tt	1H	5,0/ 6,4	H _d
7,15	brs	4H		aromatische H

6.4.3.5. 2-[2-Methoxyethyl]benzylmethylether (111)

A) 2-[2-Hydroxyethyl]benzylalkohol (92)⁷³⁾

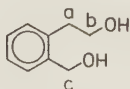
1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran-1-on (89) wurde nach der Vorschrift 5.2.3. mit Lithiumaluminiumhydrid zu 92 reduziert.

Ansatz: 300mg 89 2mmol
115mg Lithiumaluminiumhydrid 3mmol

Ausbeute: 250mg (81% d.Th.)

IR: 3650- 3100, 3060, 3020, 2940, 2880, 1600, 1580, 1450, 1385,
1210, 1180, 1105, 1040, 1010, 945, 880, 855, 830, 755,
725cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,82	t	2H	6,0	H _a
3,69	t	2H	6,0	H _b
4,10	brs	2H		Hydroxyl-H
4,48	s	2H		H _c
7,10- 7,30	k	4H		aromatische H

B) 2-[2-Methoxyethyl]benzylmethylether (111)⁷⁴⁾

92 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Methyljodid methyliert.

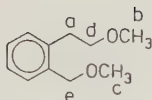
Ansatz: 230mg 92 1,5mmol
110mg Natriumhydrid 4,5mmol
850mg Methyljodid 6,0mmol

Ausbeute: 250mg (92% d.Th.)

AGC: 34,5m OV1, 120°C, t_R = 1029s, 96,2%

IR: 3060, 3020, 2980, 2920, 2870, 2820, 2730, 1600, 1445, 1370,
1260, 1190, 1090cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,95	t	2H	7,2	H _a
3,36	s	3H		H _b
3,40	s	3H		H _c
3,60	t	2H	7,2	H _d
4,49	s	2H		H _e
7,15- 7,45	k	4H		aromatische H

6.4.3.6. 2-[2-Methoxyethyl]benzylether (112)

Der Ethylether 112 wurde nach der Vorschrift 5.2.5. aus dem Alkohol 91 dargestellt.

Ansatz: 165mg 91 1,0mmol
 35mg Natriumhydrid 1,5mmol
 310mg Ethyljodid 2,0mmol

Ausbeute: 150mg (84% d.Th.)

HPLC: n-Pentan:Diethylether= 90: 10, 10ml/min, t_R= 21,6min

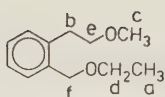
AGC: 29,5m OV1, 120°C, t_R= 1137s, 99,9%

IR: 3070, 3030, 2980, 2930, 2880, 2830, 1600, 1480, 1450, 1375, 1350, 1220, 1185, 1100, 1010, 965cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₂H₁₈O₂ M= 194,28g/mol

	%C	%H
ber.:	74,19	9,34
gef.:	74,26	9,29

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,24	t	3H	7,0	H _a
2,94	t	2H	7,2	H _b
3,36	s	3H		H _c
3,55	quart	2H	7,0	H _d
3,60	t	2H	7,2	H _e
4,52	s	2H		H _f
7,15- 7,40	k	4H		aromatische H

6.4.3.7. 2-Methyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (107)⁸¹⁾

Man leitete Chlorwasserstoffgas 2 Stunden bei 0°C und 4 weitere Stunden bei Raumtemperatur in eine Mischung aus 12,2g 2-Phenylethanol (0,1mol) und 8,8g Acetaldehyd (0,2mol). Nach 10 stündigem Rühren bei Raumtemperatur erwärmte man 1/2 Stunde auf 50°C und entfernte noch vorhandenes Chlorwasserstoffgas im Vakuum. Man tropfte vorsichtig eine Lösung von 5g Natriumhydroxid in 25ml Wasser zu und kochte die Reaktionslösung 2 Stunden unter Rückfluß. Man extrahierte mehrmals mit Diethylether, trocknete die vereinigten Etherextrakte über Calciumchlorid und rotierte das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 10g (67% d.Th.)

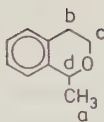
LPCL: n-Hexan:Diethylether= 40: 60, 12ml/min, t_R= 9min

AGC: 34,5m OV1, 120°C

	<u>120</u>	<u>107</u>	
t _R /s	298	492	
%	18,5	81,5	roh
%	0,3	99,7	PLC

IR: 3070, 3020, 2980, 2940, 2860, 2730, 1600, 1450, 1430, 1370, 1325, 1285, 1250, 1200, 1105, 1065, 1055, 1040, 970, 850cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,56	d	3H	6,4	H _a
2,68	ddd	1H	3,6/5,6/16,0	H _b
3,07	ddd	1H	4,4/9,2/16,0	H _b
3,82	ddd	1H	4,4/9,2/11,2	H _c
4,18	ddd	1H	3,6/5,6/11,2	H _c
4,87	quart	1H	6,4	H _d
7,00- 7,30	k	4H		aromatische H

6.4.3.8. 1,2,4,5-Tetrahydro-3-benzoxepin (109)

A) α,α'-Dibromdimethylether¹³⁴⁾

155g Natriumbromid (1,5mol) wurden portionsweise zu einer eisgekühlten Suspension von 30g Paraformaldehyd (1mol) in 80g konzentrierter Schwefelsäure (0,8mol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit wurde abgossen und der Feststoff mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden destilliert.

Ausbeute: 7,4g (4% d.Th.)

Sdp.: 153- 154°C

B) Dimethylether-α,α'-bis-triphenylphosphoniumbromid⁸²⁾

Eine Mischung aus 7,4g α,α'-Dibromdimethylether (36mmol) und 20,5g Triphenylphosphin (78mmol) wurde langsam auf 180°C erwärmt und 1/2 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das dabei gebildete Salz wurde fein gepulvert und 2 Stunden im Soxhlet-Extraktor mit trockenem Benzol extrahiert. Anschließend wurde das Produkt 24 Stunden bei 120°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 17g (64% d.Th.)

C) 3-Benzoxepin (121)⁸²⁾

17g Dimethylether- α , α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (23mmol) wurden in 70ml absolutem Methanol gelöst und unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 2,8g Natriummethanolat (52mmol) in 50ml absolutem Methanol versetzt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 3,1g o-Phthalaldehyd (23mmol) in 40ml absolutem Methanol zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur und 5 Stunden in der Siedehitze gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert.

LPLC: Diethylether: n-Hexan= 80: 20, 18ml/min, t_R = 9min

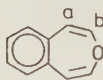
Weitere Reinigung durch Sublimation lieferte schließlich gelbe Kristalle von 3-Benzoxepin (121).

Ausbeute: 0,5g (15% d.Th.)

Smp.: 80- 82°C (Lit.: 82- 84°C)⁸²⁾

IR: 3040, 1660, 1585, 1490, 1435, 1315, 1250, 1210, 1200, 1160, 1115, 1045, 945, 915, 840, 770cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
5,04	d	2H	7,6	H _a
5,65	d	2H	7,6	H _b
6,55- 6,95	k	4H		aromatische H

D) 1,2,4,5-Tetrahydro-3-benzoxepin (109)⁸²⁾⁸³⁾

0,5g 121 (3,5mmol) wurden in 10ml absolutem Methanol gelöst, mit einer Spatelspitze Palladium auf Bariumsulfat versetzt und hydriert. Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Proben im AGC verfolgt.

Ausbeute: 0,4g (78% d.Th.)

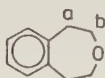
$n_D = 1,5448$ (Lit.: $n_D = 1,5450$)⁸²⁾

AGC: 39m CW20M, 170°C

	<u>109</u>	<u>121</u>	
t_R/s	563	691	
%	49,1	50,9	0,5h
%	92,5	7,5	1h
%	99,1	0,9	1,5h

IR: 3060, 3020, 2950, 2900, 2850, 2760, 2720, 1495, 1455, 1430, 1385, 1345, 1320, 1305, 1255, 1190, 1125, 1095, 1065, 1050, 1040, 1000, 955, 865, 810 cm^{-1}

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,91- 3,06	k	4H	H _a
3,70- 3,85	k	4H	H _b
7,10	s	4H	aromatische H

6.5. Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.

6.5.1. Synthesen

6.5.1.1. 2-[2-Ethoxyethyl]benzoesäureethylester (127)

Kalium-2-[2-hydroxyethyl]benzoat wurde mit Natriumhydrid und Ethyljodid analog 6.1.1.1.8 in den Ester 127 überführt.

Ansatz: 12,3g Kalium-2-[2-hydroxyethyl]benzoat 60mmol
 2,9g Natriumhydrid 120mmol
 23,4g Ethyljodid 150mmol

Ausbeute: 10,8g (81% d.Th.) Rohprodukt

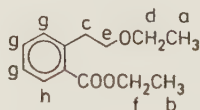
HPLC: n-Hexan: Diethylether= 90: 10, 8ml/min, t_R = 15,2min

AGC: 24,5m OV1, 150°C

	<u>89</u>	<u>127</u>	
t_R /s	448	693	
%	23,1	76,9	roh
%	1,2	98,8	HPLC

IR: 3070, 3020, 2980, 2930, 2870, 1700, 1600, 1575, 1445, 1365, 1290, 1260, 1200, 1170, 1080, 1015, 855, 800cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,17	t	3H	7,1	H _a
1,38	t	3H	7,2	H _b
3,24	t	2H	6,8	H _c
3,50	quart	2H	7,1	H _d
3,67	t	2H	6,8	H _e
4,37	quart	2H	7,2	H _f
7,20- 7,45	k	3H		H _g
7,80- 7,95	k	1H		H _h

Elementaranalyse: $C_{13}H_{18}O_3$ $M = 222,29 \text{ g/mol}$

	%C	%H
ber.:	70,24	8,16
gef.:	70,28	8,07

6.5.1.2. 2-[2-Ethoxyethyl]benzylalkohol (128)

128 wurde durch Reduktion des Esters 127 mit Lithiumaluminiumhydrid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. dargestellt.

Ansatz: 10,5g 127 47mmol
2,7g Lithiumaluminiumhydrid 71mmol

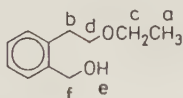
Ausbeute: 6,1g (72% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 70: 30, 10ml/min, $t_R = 30,0 \text{ min}$

AGC: 39m CW20M, 10min 150°C , 10°C/min , 24min 190°C
 $t_R = 1908 \text{ s}$, 98,9%

IR: 3600, 3500- 3300, 3060, 3010, 2970, 2930, 2860, 1435, 1375,
1350, 1210, 1100, 1005, $835, 810 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,12	t	3H	7,0	H_a
2,95	t	2H	5,9	H_b
3,43	quart	2H	7,0	H_c
3,66	t	2H	5,9	H_d
3,70	brt	1H	6,2	H_e
4,59	d	2H	6,2	H_f
7,15- 7,35	k	4H		aromatische H

Elementaranalyse: $C_{11}H_{16}O_2$ $M = 180,25g/mol$

	%C	%H
ber.:	73,30	8,95
gef.:	73,18	9,07

6.5.1.3. 2-[2-Ethoxyethyl]benzaldehyd (129)

Oxidation des Alkohols 128 mit Pyridiniumchlorochromat nach der Vorschrift 5.2.4. lieferte den Aldehyd 129.

Ansatz: 5g 128 28mmol

8,6g PCC 40mmol

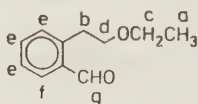
Ausbeute: 4,9g (99% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 60: 40, 8ml/min, $t_R = 10,1min$

AGC: 24,5m OV1, 150°C, $t_R = 245s$, 99,3%

IR: 3070, 3030, 2980, 2930, 2870, 2750, 1685, 1600, 1575, 1450, 1400, 1380, 1355, 1290, 1215, 1100, 1020, 860, 830cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,14	t	3H	7,1	H _a
3,27	t	2H	6,9	H _b
3,45	quart	2H	7,1	H _c
3,64	t	2H	6,9	H _d
7,20- 7,55	k	3H		H _e
7,75- 7,90	k	1H		H _f
10,27	s	1H		H _g

Elementaranalyse: $C_{11}H_{14}O_2$ $M = 178,23g/mol$

	%C	%H
ber.:	74,13	7,92
gef.:	74,18	8,00

6.5.1.4. 2-[2-Ethoxyethyl]benzaldehydtosylhydrazon (130)

Man löste 3,7g Tosylhydrazid (20mmol) in der Siedehitze in Methanol, gab 3,6g 129 (20mmol) zu und kochte die Reaktionslösung 10 Stunden unter Rückfluß. Aufgrund der mangelnden Kristallisationsneigung wurde das Tosylhydrazon 130 zunächst mittels LPLC gereinigt.

LPLC: n-Hexan: Diethylether= 50: 50, 16ml/min, t_R = 18min

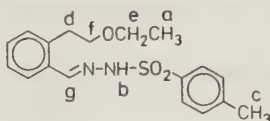
Nach Einengen der LPLC-Fraktion erhielt man im Tieftemperaturkühlschrank kristallines 130, welches zunächst aus Diethylether/n-Pentan und anschließend aus Toluol bei -78°C umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2,8g (40% d.Th.)

Smp.: 63- 64 $^\circ\text{C}$

IR: 3180, 3070, 3040, 2980, 2960, 2940, 2870, 2840, 2790, 2760, 1600, 1495, 1430, 1400, 1355, 1330, 1305, 1290, 1245, 1230, 1210, 1185, 1165, 1120, 1090, 1035, 1020, 935, 835, 810, 765, 750 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,12	t	3H	7,0	H_a
1,85	brs	1H		H_b
2,41	s	3H		H_c
2,95	t	2H	7,0	H_d
3,42	quart	2H	7,0	H_e
3,53	t	2H	7,0	H_f
7,15- 7,95	k	8H		aromatische H
8,08	s	1H		H_g

Elementaranalyse:	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	M= 346,45g/mol	
	%C	%H	%N
ber.:	62,40	6,40	8,09
gef.:	62,60	6,43	8,85

6.5.1.5. 2-[2-Ethoxyethyl]benzaldehydtosylhydrazonnatriumsalz (131)

Das Tosylhydrazon 130 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2. mit Natriumhydrid deprotoniert.

Ansatz: 500mg 130 1,4mmol
 65mg Natriumhydrid (60%-ig in Paraffinöl) 1,5mmol
 Ausbeute: 400mg (79% d.Th.)

6.5.2. Umsetzungen

6.5.2.1. Photolysen in protischen Medien (Tab.XV)

Man belichtete jeweils 35mg 130 (0,1mmol) in 4ml eines Lösungsmittels, das 0,2M der entsprechenden Base enthielt. Als Lösungsmittel setzte man Trifluorethanol, Wasser, Methanol, Ethanol und tert.-Butanol, sowie Methanol/Wasser-Gemische (1:1, 1:3, 1:7) ein. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 Stunde. Unmittelbar nach der Photolyse gab man 1,3-Di-hydroisobenzofuran (16) als internen Standard zu.

AGC: 39m CW20M, 10min 150°C, 10°C/min, 24min 190°C

Verbindung	t _R /s
<u>138</u>	383
<u>139</u>	396
<u>140</u>	496
<u>86</u>	531
<u>141</u>	554
?	590
?	615
<u>142</u>	747
<u>143</u>	812
<u>144</u>	848
<u>145</u>	910
<u>129</u>	1026
?	1053
?	1857
<u>128</u>	1909

2-[2-Ethoxyethyl]toluol (138), 1-Ethoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (139), 1-Ethoxyindan (140), 2-Ethoxyindan (141), 2-[2-Ethoxyethyl]benzylmethylether (143) und 2-[2-Ethoxyethyl]benzylethylether (144) wurden anhand authentischer Proben im AGC identifiziert. 2-[2-Ethoxyethyl]benzyltrifluorethylether (142) und 2-[2-Ethoxyethyl]-benzyl-tert.-butylether (145) wurden mittels HPLC aus der jeweiligen Reaktionslösung isoliert und durch die aufgenommenen Spektren charakterisiert.

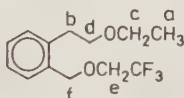
Charakterisierung von 2-[2-Ethoxyethyl]benzyltrifluorethylether (142)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, t_R = 17,2min

AGC: 39m CW20M, 150°C, t_R = 887s, 100,0%

IR: 3060, 3020, 2970, 2930, 2870, 1600, 1440, 1375, 1275, 1165, 1105, 995, 965, 810cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,17	t	3H	7,0	H _a
2,93	t	2H	7,2	H _b
3,47	quart	2H	7,0	H _c
3,61	t	2H	7,2	H _d
3,83	quart	2H	8,8	H _e
4,73	s	2H		H _f
7,25	s	4H		aromatische H

¹⁹F-NMR: Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte bei -75,0ppm ein Triplett mit J_{HF} = 8,8Hz.

Elementaranalyse: C₁₃H₁₇F₃O₂ M = 262,27g/mol

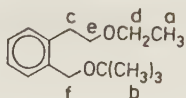
	%C	%H
ber.:	59,53	6,53
gef.:	59,65	6,33

Charakterisierung von 2-[2-Ethoxyethyl]benzyl-tert.-butylether (145)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, t_R = 18,6min

IR: 3060, 3020, 2970, 2930, 2870, 2790, 1600, 1445, 1360, 1250, 1195, 1100, 1050, 1020 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,18	t	3H	7,2	H _a
1,28	s	9H		H _b
2,93	t	2H	7,3	H _c
3,49	quart	2H	7,2	H _d
3,63	t	2H	7,3	H _e
4,45	s	2H		H _f
7,10- 7,40	k	4H		aromatische H

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ $M = 236,36\text{g/mol}$

	%C	%H
ber.:	76,23	10,24
gef.:	76,23	10,38

6.5.2.2. Photolysen in aprotischen Lösungsmitteln (Tab.XVI)

37mg des Natriumsalzes 131 (0,1mmol) wurden in 4ml absolutem Diethylenglykoldimethylether 1 Stunde photolysiert. Nach der Belichtung wurde 16 als innerer Standard zugesetzt.

AGC: 39m CW20M, 10min 150°C, 10°C/min, 24min 190°C

Verbindung	t _R /s
<u>138</u>	382
<u>139</u>	394
<u>86</u>	529
<u>141</u>	551
?	587
?	613
<u>143</u>	810
<u>129</u>	1023
?	1048
?	1273
?	1346
?	1853
<u>128</u>	1897

6.5.2.4. Thermolysen (Tab.XVI)

A) Lösungsmittelfreie Pyrolysen

37mg des Natriumsalzes 131 wurden in der unter 5.2.7. beschriebenen Apparatur bei 285°C thermolysiert. Nach der Reaktion wurde 1,3-Dihydroisobenzofuran (16) als Standard zugesetzt. Das Produktgemisch zeigte noch eine intensive Rotfärbung aufgrund noch vorhandener Diazoverbindung. Um diese abzufangen, wurde das Produktgemisch in wenig absolutem Diethylether aufgenommen, mit 1 Tropfen Maleinsäuredimethylester versetzt und gut durchgeschüttelt. Die rote Farbe verschwand innerhalb weniger Sekunden. Ein Vergleich der AGC-Analyse vor und nach der Behandlung mit Maleinsäuredimethylester zeigte einen Anteil an Diazoverbindung 132 von 21,5% am Produktgemisch. Bezogen auf das eingesetzte Natriumsalz entsprach die Menge an Produktgemisch einer Absolutausbeute von 45%.

B) Pyrolysen in Diglyme

Jeweils 37mg des Natriumsalzes 131 (0,1mmol) wurden in 4ml absolutem Diglyme 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Aufgrund des zunächst gefundenen sehr hohen Anteils an 2-[2-Ethoxyethyl]benzaldehyd (129) wurden Thermolyselösungen unterschiedlich lang mit Stickstoff gespült und anschließend in einer Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Als innerer Standard diente wiederum 16.

AGC: 39m CW20M, 10min 150°C, 10°C/min, 24min 190°C

Verbindung	t _R /s
<u>138</u>	382
<u>139</u>	394
<u>140</u>	493
<u>86</u>	529
<u>141</u>	551
?	587
?	613
<u>143</u>	810
<u>129</u>	1023
?	1048
?	1162
?	1273
?	1346
?	1853
<u>128</u>	1897

6.5.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.5.3.1. 2-[2-Ethoxyethyl]toluol (138)

Der Alkohol 113 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Ethyljodid zu 138 umgesetzt.

Ansatz: 110mg 113 0,8mmol
 30mg Natriumhydrid 1,25mmol
 250mg Ethyljodid 1,6mmol

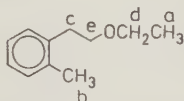
Ausbeute: 110mg (83% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, t_R = 10,5min

AGC: 24,5m OV1, 150°C, t_R = 150s, 99,5%
 28,5m Marlophen, 150°C, t_R = 186s, 99,7%

IR: 3060, 3010, 2970, 2930, 2870, 2800, 1600, 1485, 1450, 1375,
 1355, 1260, 1095, 1020, 805cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,20	t	3H	7,0	H _a
2,31	s	3H		H _b
2,88	t	2H	7,6	H _c
3,52	quart	2H	7,0	H _d
3,59	t	2H	7,6	H _e
7,12	s	4H		aromatische H

Elementaranalyse: C₁₁H₁₆O M = 164,25g/mol

	%C	%H
ber.:	80,44	9,82
gef.:	80,50	9,77

6.5.3.2. 1-Ethoxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (139)

Der Alkohol 123 wurde mit Natriumhydrid und Ethyljodid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. in den Ethylether 139 überführt.

Ansatz: 40mg 123 0,3mmol
 12mg Natriumhydrid 0,5mmol
 95mg Ethyljodid 0,6mmol

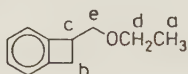
Ausbeute: 45mg (93% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 90:10, 10ml/min, t_R = 6,5min

AGC: 39m CW20M, 150°C, t_R = 399s, 98,1%

IR: 3060, 2960, 2920, 2860, 1440, 1375, 1260, 1185, 1090, 1010, 800cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,22	t	3H	6,9	H _a
2,85	dd	1H	1,6/12,7	H _b
3,36	dd	1H	4,1/12,7	H _b
3,34- 3,80	k	5H		H _c , H _d , H _e
7,00- 7,30	k	4H		aromatische H

6.5.3.3. 1-Ethoxyindan (140)⁷⁷⁾⁸⁹⁾

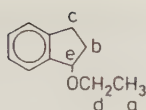
140 wurde nach der Vorschrift 5.2.5. aus 1-Indanol (117) dargestellt.

Ansatz: 200mg 117 1,5mmol
 55mg Natriumhydrid 2,3mmol
 470mg Ethyljodid 3,0mmol

Ausbeute: 200mg (83% d.Th.)

IR: 3070, 3020, 2980, 2930, 2870, 1600, 1480, 1450, 1400, 1370, 1335, 1210, 1155, 1105, 1075, 1015, 970cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,27	t	3H	7,0	H_a
1,96- 2,60	k	2H		H_b
2,64- 3,36	k	2H		H_c
3,65	quart	2H	7,0	H_d
4,95	dd	1H	4,4/6,4	H_e
7,20- 7,55	k	4H		aromatische H

6.5.3.4. 2-Ethoxyindan (141)⁹⁰⁾

Die Umsetzung von 2-Indanol (118) nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. lieferte 141.

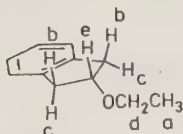
Ansatz: 250mg 118 1,9mmol
 60mg Natriumhydrid 2,5mmol
 590mg Ethyljodid 3,8mmol

Ausbeute: 270mg (89% d.Th.)

AGC: 24,5m OV1, 150°C, $t_R = 170\text{s}$, 96,2%

IR: 3070, 3020, 2980, 2940, 2900, 1600, 1585, 1480, 1460, 1425, 1375, 1345, 1320, 1300, 1255, 1205, 1105, 1025, 960, 810 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,21	t	3H	7,0	H_a
2,93	dd	2H	5,6/16,4	H_b
3,19	dd	2H	6,4/16,4	H_c
3,55	quart	2H	7,0	H_d
4,32	tt	1H	5,6/ 6,4	H_e
7,15	brs	4H		aromatische H

6.5.3.5. 2-[2-Ethoxyethyl]benzylmethylether (143)

Der Alkohol 128 wurde nach der Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Methyljodid methyliert.

Ansatz: 250mg 128 1,4mmol
 50mg Natriumhydrid 2,1mmol
 400mg Methyljodid 2,8mmol

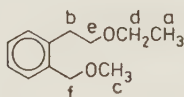
Ausbeute: 270mg (100% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, t_R = 37,2min

AGC: 24,5m OV1, 150°C, t_R = 260s, 98,0%

IR: 3060, 3010, 2970, 2920, 2860, 1600, 1445, 1375, 1355, 1255, 1185, 1085, 1015, 800cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,20	t	3H	6,9	H _a
2,94	t	2H	7,3	H _b
3,37	s	3H	-	H _c
3,50	quart	2H	6,9	H _d
3,63	t	2H	7,3	H _e
4,50	s	2H	-	H _f
7,15- 7,35	k	4H	-	aromatische H

Elementaranalyse: C₁₂H₁₈O₂ M= 194,28g/mol

	%C	%H
ber.:	74,19	9,34
gef.:	74,16	9,32

6.5.3.6. 2-[2-Ethoxyethyl]benzylethylether (144)

Der Ethylether 144 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Ethyljodid aus Alkohol 128 synthetisiert.

Ansatz: 250mg 128 1,4mmol
 50mg Natriumhydrid 2,1mmol
 440mg Ethyljodid 2,8mmol

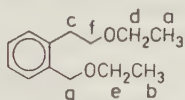
Ausbeute: 270mg (94% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, $t_R = 23,1$ min

AGC: 24,5m OV1, 150°C, $t_R = 327$ s, 100%

IR: 3060, 3010, 2970, 2930, 2860, 2800, 1600, 1445, 1375, 1355, 1255, 1215, 1095, 1010cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,18	t	3H	7,0	H _a
1,24	t	3H	7,0	H _b
2,94	t	2H	7,5	H _c
3,35- 3,75	k	6H		H _d , H _e , H _f
4,54	s	2H		H _g
7,15- 7,35	k	4H		aromatische H

Elementaranalyse: C₁₃H₂₀O₂ M= 208,30g/mol

	%C	%H
ber.:	74,96	9,68
gef.:	74,86	9,56

6.6. Synthesen und Umsetzungen zu 3.6.

6.6.1. Synthesen

6.6.1.1. 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzoesäure (146)

Man versetzte eine Lösung von 19,4g Kalium-2-[2-hydroxyethyl]benzoat (95mmol) in 80ml trockenem N,N-Dimethylformamid portionsweise mit 2,3g Natriumhydrid (95mmol) und rührte, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Man tropfte eine Lösung von 32,5g Benzylbromid (190mmol) in 20ml trockenem N,N-Dimethylformamid zu und erhitze 10 Stunden auf 80°C. Man verdünnte mit Wasser, extrahierte mehrmals mit Diethylether, trocknete die vereinten Etherextrakte über Magnesiumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab.

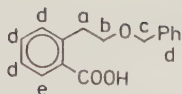
Das so erhaltene zähe Öl gab man zu einer Lösung von 8g Natriumhydroxid (0,2mol) in 125ml 80%-igem wässrigen Ethanol und erhitze 10 Stunden unter Rückfluß. Man dampfte am Rotavapor bis zur Trockne ein, nahm den Rückstand in Wasser auf und wusch die Lösung mehrmals mit Diethylether. Man säuerte die wässrige Phase mit halbkonzentrierter Salzsäure an und extrahierte mehrmals mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab.

Das Rohprodukt reinigte man durch Aufnehmen in gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, Waschen mit Diethylether, erneutem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Isolierung der ausgefällten 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzoesäure (146). Dieser Reinigungsschritt wurde mehrfach wiederholt.

Ausbeute: 17,0g (70% d.Th.)

IR: 3500, 3400- 2400, 3060, 3020, 2930, 2860, 2640, 1670, 1600, 1570, 1485, 1445, 1395, 1355, 1290, 1265, 1200, 1070, 1025cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,34	t	2H	6,4	H_a
3,78	t	2H	6,4	H_b
4,53	s	2H		H_c
7,15- 7,60	k	8H		H_d
7,95- 8,10	k	1H		H_e
10,90	brs	1H		Carboxyl-H

6.6.1.2. 2-[2-Benzyloxyethyl]benzylalkohol (147)

Die Säure 146 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3. mit Lithiumaluminiumhydrid zu 147 reduziert.

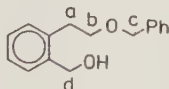
Ansatz: 16,0g 146 62mmol
3,6g Lithiumaluminiumhydrid 93mmol

Ausbeute: 13,8g (91% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 50: 50, 10ml/min, t_R = 14,8min

IR: 3500, 3450- 3250, 3070, 3030, 2940, 2870, 1600, 1570, 1490, 1450, 1360, 1300, 1205, 1085, 1005, 835, 820, 690cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,95	brs	1H		Hydroxyl-H
3,03	t	2H	5,8	H_a
3,75	t	2H	5,8	H_b
4,48	s	2H		H_c
4,66	s	2H		H_d
7,10- 7,45	k	9H		aromatische H

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{18}O_2$	M= 242,32g/mol
	%C	%H
ber.:	79,31	7,49
gef.:	79,45	7,43

6.6.1.3. 2-[2-Benzyloxyethyl]benzaldehyd (148)

Die Darstellung von 148 erfolgte nach der Vorschrift 5.2.4. aus dem Alkohol 147.

Ansatz: 12,1g 147 50mmol

16,2g PCC 75mmol

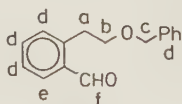
Ausbeute: 11,8g (98% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 12ml/min, t_R = 16,8min

AGC: 29,5m OV1, 180°C, t_R = 1639s, 99,4%

IR: 3070, 3030, 2930, 2860, 2740, 1685, 1600, 1570, 1450, 1360, 1285, 1210, 1160, 1090, 1025cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,32	t	2H	6,2	H _a
3,70	t	2H	6,2	H _b
4,47	s	2H		H _c
7,20- 7,55	k	8H		H _d
7,75- 7,90	k	1H		H _e
10,24	s	1H		H _f

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{16}O_2$	M= 240,31g/mol
	%C	%H
ber.:	79,97	6,71
gef.:	79,91	6,82

6.6.1.4. 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzaldehydtosylhydrazon (149)

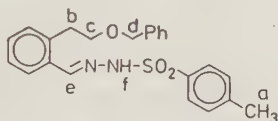
3,8g Tosylhydrazid (42mmol) wurden in der Siedehitze in absolutem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 10g 148 (41,5mmol) wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der zähe, ölige Rückstand mit einem n-Pentan/Diethylether-Gemisch (2:1) extrahiert. Eindampfen des Extraktes führte zu einem weißen Feststoff, der mehrmals aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 6,4g (38% d.Th.)

Smp.: 93- 95°C

IR: 3200, 3060, 3020, 3000, 2960, 2930, 2880, 2860, 2840, 2790, 1595, 1495, 1450, 1430, 1400, 1360, 1315, 1300, 1290, 1235, 1210, 1195, 1160, 1115, 1090, 1035, 955, 835, 810, 760, 730, 700, 685, 670cm⁻¹

¹H-NMR:



80MHz, d₆-DMSO

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,34	s	3H		H _a
2,95	t	2H	7,0	H _b
3,54	t	2H	7,0	H _c
4,42	s	2H		H _d
7,20- 7,85	k	13H		aromatische H
8,23	s	1H		H _e
11,32	s	1H		H _f

Elementaranalyse: C₂₃H₂₄N₂O₃S M= 408,52g/mol

	%C	%H	%N
ber.:	67,62	5,92	6,86
gef.:	67,53	5,99	6,96

6.6.1.5. 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzaldehydtosylhydrazonnatriumsalz (150)

Das Natriumsalz 150 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2. durch Deprotonierung des Tosylhydrazons 149 dargestellt.

Ansatz: 1g 149 2,5mmol
 0,11g Natriumhydrid (55%-ig in Paraffinöl) 2,5mmol
 Ausbeute: 1,0g (95% d.Th.)

6.6.2. Umsetzungen

6.6.2.1. Photolyse in Methanol (Tab.XVII)

50mg des Tosylhydrazons 149 (0,125mmol) wurden in 5ml 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung 1 Stunde belichtet. Dibenzylether diente als interner Standard. Die Produkte wurden anhand authentischer Proben im AGC nachgewiesen.

AGC: 9,5m CW20M 8m CW20M
 160°C 160°C 10min
 5°C/min 5°C/min
 180°C 180°C 10min
 5°C/min 5°C/min
 200°C 200°C 10min

Verbindung	t _R /s	t _R /s
<u>86</u>	65	
?	93	
<u>151</u>	706	378
<u>152</u>	808	433
<u>153</u>	1032	545
<u>154</u>	1226	649
<u>155</u>	1329	695
<u>156</u>	1873	886

6.6.2.2. Photolysen in Diglyme (Tab.XVII)

Es wurden jeweils 0,025M Lösungen des Natriumsalzes 150 in absolutem Diethylen glykoldimethylether belichtet. Je nach Größe des Ansatzes betrug die Bestrahlungsdauer zwischen 1 und 3,5 Stunden. Dibenzylether wurde als innerer Standard zugesetzt.

2-[2-Benzyl-oxyethyl]toluol (151), 1-Benzyl-oxy-methyl-1,2-dihydro-benzocyclobuten (152) und 2-[2-Tolyl]-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (159) wurden anhand authentischer Proben im AGC nachgewiesen.

2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153), 2-Benzyl-oxyindan (154), 2-[2-Benzyl-oxyethyl]benzylmethylether (156), 2-[2-Benzyl-oxyethyl]benzaldehyd (148) und 2-[2-Benzyl-oxyethyl]benzonitril (157) wurden mittels HPLC isoliert und durch Vergleich ihrer Spektren mit den Spektren vorhandener Vergleichssubstanzen, sowie anhand authentischer Proben im AGC identifiziert.

2-Phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3-benzoxepin (155) wurde mittels HPLC abgetrennt und durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

2-[2-Benzyl-oxyethyl]benzaldehydazin (158) trat im AGC nicht auf, konnte jedoch mittels HPLC isoliert werden. Eine Photolyse von 700mg Natriumsalz 150 (1,6mmol) lieferte 115mg des Azins 158 (0,2mmol). Dies entspricht einer Azinausbeute von 25%. Die erhaltenen Spektren waren identisch mit den unter 6.6.3.9. beschriebenen.

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 90: 10, 10ml/min,
 $t_R(\underline{154} + \underline{155}) = 7,4\text{min}$, $t_R(\underline{153}) = 8,0\text{min}$, $t_R(\underline{156}) = 11,7\text{min}$,
 $t_R(\underline{148}) = 13,0\text{min}$, $t_R(\underline{157}) = 13,5\text{min}$, $t_R(\underline{158}) = 16,6\text{min}$
 n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min,
 $t_R(\underline{154}) = 10,3\text{min}$, $t_R(\underline{155}) = 11,5\text{min}$

AGC:

9,5m CW20M

8m CW20M

160°C

160°C 10min

5°C/min

180°C 10min

5°C/min

200°C 10min

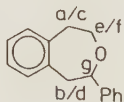
Verbindung	t _R /s	t _R /s
<u>151</u>	706	378
<u>152</u>	808	433
<u>159</u>	954	509
<u>153</u>	1032	545
<u>154</u>	1226	649
<u>155</u>	1329	695
<u>156</u>	1873	886
<u>148</u>	3312	1229
<u>157</u>	3593	1293

Charakterisierung von 2-Phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3-benzoxepin (155)

IR: 3060, 3020, 2930, 2900, 2850, 1600, 1480, 1450, 1355, 1305, 1260, 1195, 1115, 1085, 1050, 1025, 1000cm⁻¹

¹H-NMR:

400MHz, CDCl₃ + COSY



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,79	ddd	1H	0,8/4,9/15,7	H _a
2,91	d	1H	15,7	H _b
3,40	ddd	1H	2,3/11,2/15,7	H _c
3,49	dd	1H	9,7/15,7	H _d
3,66	ddd	1H	0,8/11,2/12,3	H _e
4,30	ddd	1H	2,3/4,9/12,3	H _f
4,46	d	1H	9,7	H _g
7,10- 7,43	k	4H		aromatische H

6.6.2.3. Thermolysen (Tab.XVII)

55mg des Natriumsalzes 150 wurden in der unter 5.2.7. beschriebenen Apparatur bei 320°C pyrolysiert. Dem Produktgemisch wurde Dibenzylether als Standard zugesetzt.

AGC: 9,5m CW20M, 160°C

Verbindung	t _R /s
?	93
<u>23</u>	166
<u>151</u>	706
<u>153</u>	1032
<u>154</u>	1226
<u>155</u>	1329
?	1487
?	1618
<u>148</u>	3312
<u>157</u>	3593

Bibenzyl (23) wurde anhand einer authentischen Probe im AGC identifiziert, sowie mittels HPLC aus der Thermolyse von 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153) (siehe 6.6.4.2.) isoliert.

6.6.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.6.3.1. 2-[2-Benzyl-oxyethyl] toluol (151)

Der Alkohol 113 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Benzylbromid in den Benzylether 151 überführt.

Ansatz: 135mg 113 1mmol
 36mg Natriumhydrid 1,5mmol
 340mg Benzylbromid 2mmol

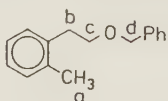
Ausbeute: 215mg (96% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 12ml/min, t_R= 8,1min

AGC: 29,5m OV1, 180°C, $t_R = 944s$, 95,2%

IR: 3060, 3020, 2940, 2860, 1600, 1580, 1490, 1450, 1360, 1260, 1200, 1080, 1025, 800, 690cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,36	s	3H		H _a
2,97	t	2H	7,4	H _b
3,73	t	2H	7,4	H _c
4,57	s	2H		H _d
7,15- 7,45	k	9H		aromatische H

6.6.3.2. 1-Benzyloxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (152)

Der Alkohol 123 wurde nach der Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Benzylbromid verethert.

Ansatz: 135mg 123 1mmol
 36mq Natriumhydrid 1,5mmol
 340mq Benzylbromid 2mmol

Ausbeute: 210mg (92% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 12ml/min, $t_R = 7,7min$

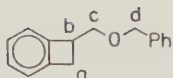
AGC: 8m OV20M, 160°C, $t_R = 435s$, 99,2%

IR: 3060, 3030, 2920, 2860, 1495, 1455, 1360, 1260, 1225, 1200, 1155, 1080, 1025, 690cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₆H₁₆O M= 224,31g/mol

	%C	%H
ber.:	85,68	7,19
gef.:	85,66	7,30

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,87	dd	1H	2,1/14,5	H_a
3,20- 3,48	k	1H		H_a
3,73	d	2H	1,5	H_c
3,60- 3,88	k	1H		H_b
4,57	s	2H		H_d
7,05- 7,35	k	9H		aromatische H

6.6.3.3. 1-Benzoyloxyindan (160)⁹³⁾

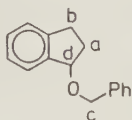
Man benzylierte 1-Indanol (117) nach der Vorschrift 5.2.5..

Ansatz: 135mg 117 1mmol
 36mg Natriumhydrid 1,5mmol
 340mg Benzylbromid 2mmol

Ausbeute: 215mg (95% d.Th.)

AGC: 9,5m CW20M, 160°C, t_R = 1012s, 93,4%
 8m CW20M, 10min 160°C, 5°C/min, 10min 180°C, 5°C/min,
 10min 200°C, t_R = 560s, 93,6%

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,05- 2,50	k	2H		H_a
2,88	t	2H	6,5	H_b
4,63	s	2H		H_c
5,03	t	1H	5,5	H_d
7,05- 7,50	k	9H		aromatische H

IR: 3060, 3030, 2930, 2850, 1600, 1495, 1455, 1335, 1295, 1280, 1260, 1210, 1180, 1150, 1060, 1025cm⁻¹

6.6.3.4. 2-Benzoyloxyindan (154)⁹⁰⁾

2-Indanol (118) wurde mit Natriumhydrid und Benzylbromid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. verethert.

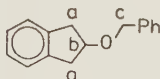
Ansatz: 135mg 118 1mmol
36mg Natriumhydrid 1,5mmol
340mg Benzylbromid 2mmol

Ausbeute: 225mg (99% d.Th.)

AGC: 9,5m CW20M, 160°C, t_R = 1230s, 95,8%

IR: 3060, 3030, 2970, 2940, 2900, 2860, 1600, 1480, 1450, 1420, 1345, 1255, 1200, 1085, 1060, 1020cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,11	d	2H	6,0	H _a
3,15	d	2H	6,0	H _a
4,44	quin	1H	6,0	H _b
4,57	s	2H		H _c
7,15- 7,40	k	9H		aromatische H

6.6.3.5. 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153)

A) 2-Brom-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (161)⁹¹⁾

Eine Mischung aus 0,5g 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) (3,7mmol), 0,75g N-Bromsuccinimid (4,2mmol) und 30ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer Spatelspitze Benzoylperoxid versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der gebildete

Succinimid-Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene ölige Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 0,79g (100% d.Th.) Rohprodukt

B) 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153)⁹²⁾

220mg Magnesiumspäne (9mmol) und 1 Kristall Jod wurden unter Stickstoff in 20ml absolutem Diethylether gerührt. Eine Lösung von 1,4g Benzylbromid (8,2mmol) in 10ml absolutem Diethylether wurde zuge-
tropft und die Reaktionsmischung 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Grignardlösung wurde auf -5°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung des unter A erhaltenen Rohproduktes in 10ml absolutem Diethylether versetzt. Nach 1-stündigem Rühren bei -5°C wurden 20ml gesättigter Ammoniumchloridlösung zugegeben und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 0,79g (95% d.Th.) Rohprodukt

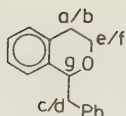
HPLC: n-Hexan: Diethylether= 90: 10, 10ml/min, t_R = 8,2min

AGC: 9,5m CW20M, 160°C , t_R = 1030s, 99,6%

Ausbeute: 0,55g (66% d.Th.) gereinigt
(bezogen auf das eingesetzte 86)

IR: 3070, 3030, 2970, 2930, 2860, 1600, 1490, 1450, 1425, 1375,
1335, 1295, 1280, 1250, 1145, 1100, 1030, 960cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,68- 2,94	k	2H		H_a, H_b
3,03	dd	1H	8,0/14,2	H_c
3,25	dd	1H	4,4/14,2	H_d
3,58- 3,90	k	1H		H_e
4,00- 4,26	k	1H		H_f
5,03	dd	1H	4,4/ 8,0	H_g
7,15- 7,35	k	9H		aromatische H

6.6.3.6. 2-[2-Tolyl]-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (159)

A) 2-Brom-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (161)^{B1)}

Eine Lösung von 7,4g 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86) (55mmol) in 50ml trockenem Benzol wurde mit einem Halogenstrahler (2000W) bestrahlt und währenddessen tropfenweise mit 8,9g Brom versetzt. Nach beendeter Bromzugabe wurde noch etwa 5 Minuten nachbelichtet, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Die Lösung wurde gekühlt und mit 4,5ml trockenem Pyridin versetzt. Die so entstandene Lösung von 161 wurde ohne Reinigung zur weiteren Umsetzung herangezogen.

B) 2-[2-Tolyl]-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (159)

1,35g Magnesiumspäne (55mmol) und 1 Kristall Jod rührte man in einer Stickstoffatmosphäre unter 20ml Diethylether. Man tropfte eine Lösung von 9,44g 2-Bromtoluol (55mmol) in 5ml absolutem Diethylether zu und erhitze 2 Stunden unter Rückfluß. Man kühlte auf -5°C und tropfte die unter A hergestellte Lösung von 2-Brom-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (161) zu. Man rührte 2 Stunden bei Raumtemperatur, erhitze 1 Stunde unter Rückfluß, gab 50ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu und trennte die organische Phase ab. Die wässrige Phase extrahierte

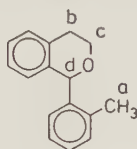
man mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 7,4g (60% d.Th.bezogen auf eingesetztes 86)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, t_R = 13,0min

AGC: 8m CW20M, 160°C, $t_p = 516s$, 98,9%

IR: 3060, 3020, 2960, 2930, 2860, 1600, 1450, 1425, 1340, 1310, 1280, 1210, 1180, 1080, 1055, 1035, 990 cm^{-1}

¹H-NMR:

δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,37	s	3H		H _a
2,65- 3,40	k	2H		H _b
3,95	ddd	1H	4,0/9,0/11,2	H _c
4,24	ddd	1H	4,0/6,0/11,2	H _c
5,95	brs	1H		H _d
6.65- 7.35	k	8H		aromatische H

Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}O$ $M = 224,31 \text{ g/mol}$

	%C	%H
ber.:	85,68	7,19
gef.:	85,61	7,22

6.6.3.7. 2-[2-Benzoyloxyethyl]benzylmethylether (156)

Die Darstellung von 156 erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5.
aus dem Alkohol 147.

Ansatz: 240mg 147 1mmol
 36mg Natriumhydrid 1,5mmol
 285mg Methyljodid 2mmol

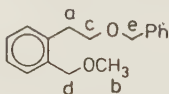
Ausbeute: 250mg (99% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 12ml/min, t_R = 27,8min

AGC: 29,5m OV1, 180°C, t_R = 1619s, 100%

IR: 3070, 3030, 2920, 2860, 2820, 1600, 1490, 1450, 1375, 1360,
 1260, 1190, 1080, 1025, 955, 800cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,03	t	2H	7,2	H _a
3,40	s	3H		H _b
3,73	t	2H	7,2	H _c
4,50	s	2H		H _d
4,55	s	2H		H _e
7,20- 7,40	k	9H		aromatische H

Elementaranalyse: C₁₇H₂₀O₂ M= 256,35g/mol

	%C	%H
ber.:	79,65	7,86
gef.:	79,46	7,72

6.6.3.8. 2-[2-Benzyloxyethyl]benzonitril (157)

Man erhitzte eine Lösung von 240mg des Aldehyds 148 (1mmol), 280mg Hydroxylaminhydrochlorid (4mmol) und 330mg Natriumacetat (4mmol) in 20ml Eisessig 10 Stunden unter Rückfluß. Man filtrierte den gebildeten Niederschlag ab und rotierte das Filtrat ein. Den Rückstand nahm man in Wasser auf und extrahierte die Lösung mit Diethylether.

Die vereinigten Etherextrakte wusch man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknete sie über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel am Rotavapor.

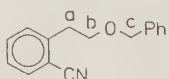
Ausbeute: 230mg (97% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 12ml/min, $t_R = 17,3$ min

AGC: 29,5m OV1, 180°C, $t_R = 1524$ s, 97,9%

IR(CCl_4): 3090, 3070, 3030, 2960, 2930, 2860, 2790, 2230, 1600, 1490, 1450, 1360, 1235, 1210, 1165, 1100, 1030, 960, 950, 905, 725, 695 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,17	t	2H	6,6	H_a
3,79	t	2H	6,6	H_b
4,53	s	2H		H_c
7,20- 7,75	k	9H		aromatische H

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ $M = 237,30\text{g/mol}$

	%C	%H	%N
ber.:	80,98	6,37	5,90
gef.:	80,86	6,41	6,03

6.6.3.9. 2-[2-Benzyloxyethyl]benzaldehydazin (158)

240mg des Aldehyds 148 (1mmol) und 25mg Hydrazinhydrat (0,5mmol) wurden in 10ml absolutem Ethanol 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Eiswasser gegossen, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt.

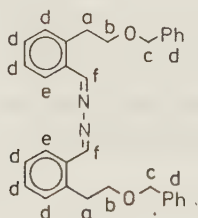
Ausbeute: 200mg (84% d.Th.)

Smp.: 53- 55°C

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 75: 25, 10ml/min, t_R = 11,3min

IR: 3060, 3030, 2940, 2860, 1620, 1600, 1475, 1450, 1360, 1330, 1285, 1255, 1220, 1160, 1085, 1025, 960cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,18	t	4H	7,0	H_a
3,72	t	4H	7,0	H_b
4,50	s	4H		H_c
7,25- 7,40	k	16H		H_d
8,00- 8,15	k	2H		H_e
9,00	s	2H		H_f

Elementaranalyse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	M= 476,62g/mol	
	%C	%H	%N
ber.:	80,64	6,77	5,88
gef.:	80,79	6,77	5,92

6.6.3.10. Phenyldiazomethan (162)⁹⁹⁾

2,74g Benzaldehydsylhydrazon¹⁰⁰⁾ (10mmol) wurden in 40ml 1,4-Dioxan gelöst, mit 5ml 50%-iger Natronlauge versetzt und unter starkem Rühren 1 Stunde auf 80- 90°C erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit n-Pentan extrahiert. Die Lösung von Phenyldiazomethan (162) in n-Pentan wurde im Tieftemperaturkühlschrank aufbewahrt. Bei jeder Umsetzung wurde ein Teil der Lösung entnommen und das Lösungsmittel durch Überleiten eines Stickstoffstroms entfernt.

6.6.4. Umsetzungen von Vergleichssubstanzen

6.6.4.1. Photolyse des Azins 158 in Diglyme

Eine Lösung von 48mg des Azins 158 (1mmol) in 4ml absolutem Diglyme wurde bei 20°C belichtet. Alle 1/2 Stunde wurde eine Probe genommen und gaschromatographisch untersucht. Selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 6 Stunden konnten keine GC-flüchtigen Produkte nachgewiesen werden. Als innerer Standard diente Dibenzylether. Mittels HPLC konnten 46mg (92%) des eingesetzten Azins 158 reisoliert werden.

6.6.4.2. Thermolyse von 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153)

153 wurde in der unter 5.2.8. beschriebenen Apparatur bei Temperaturen zwischen 500 und 800°C pyrolysiert. Das Produktgemisch wurde jeweils in Diethylether aufgenommen, mit Dibenzylether als Standard versetzt und gaschromatographisch untersucht. Sowohl eine HPLC-Analyse als auch die AGC-Untersuchungen wiesen Bibenzyl (23) als einziges Zersetzungsprodukt auf (Tab.XVIII).

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 95: 5, 10ml/min, $t_R(\underline{23}) = 7,4\text{min}$

AGC: 9,5m CW20M, 160°C, $t_R(\underline{23}) = 164\text{s}$, $t_R(\underline{153}) = 998\text{s}$

Die Spektren des hier isolierten Produktes 23 stimmten mit den in der Literatur für Bibenzyl angegebenen Spektren¹²⁵⁾ überein.

6.6.4.3. Zersetzung von Phenyldiazomethan (162) (Tab.XIX)

Man zersetzte 162 photolytisch und durch Rhodium-II-acetat¹³⁷⁾ katalysiert in 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86). Es wurden jeweils 25- 30mg 162 in 1ml 86 umgesetzt. Als innerer Standard diente Dibenzylether.

Bibenzyl (23), trans-Stilben (25), 2-Benzyl-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (153), 2-Phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3-benzoxepin (155) und Benzaldehydazin¹⁰²⁾ konnten anhand authentischer Proben im AGC identifiziert werden.

AGC: 9,5m CW20M, 160°C

Verbindung	t_R/s
<u>23</u>	160
?	176
?	240
<u>25</u>	585
?	754
?	839
<u>153</u>	972
?	1065
<u>155</u>	1256
?	1323
<u>163</u>	2215

6.7. Synthesen und Umsetzungen zu 3.7.

6.7.1. Synthesen

6.7.1.1. 2-Hydroxy-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (178)⁵¹⁾

60ml einer 1M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) in Toluol (60mmol) wurden bei -90°C (Methanol/ flüssiger Stickstoff) zu einer Lösung von 2,96g 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran-2-on (89) (20mmol) in trockenem Toluol gegeben und 1/2 Stunde bei -90°C gerührt. Man tropfte 60ml gesättigte Kalium-Natrium-Tartratlösung zur Hydrolyse zu und erwärmte auf Raumtemperatur. Die Toluolphase wurde abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute: 2,89g (96% d.Th.) Rohprodukt

AGC: 34,5m OV1, 140°C

	<u>178</u>	<u>89</u>	<u>92</u>
t_R/s	574	784	903
%	88,6	1,7	9,7

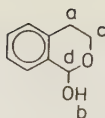
Für die weiteren Umsetzungen zum Tosylhydrazon 180 bzw. zum Oxim 184 wurde auf eine zusätzliche Reinigung verzichtet.

Eine kleine Probe des Rohproduktes wurde durch Lösen in Diethylether, Zugabe von n-Pentan bis zur Trübung und mehrtägiges Stehen im Tieftemperaturkühlschrank zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle konnten aus Diethylether/n-Pentan umkristallisiert werden.

Sm.p.: 73- 75°C (Lit.: 75°C)⁵¹⁾

IR: 3500- 3200, 3050, 3020, 2980, 2930, 2880, 1600, 1580, 1440, 1420, 1380, 1265, 1195, 1060, 1005, 980, 945, 930, 880, 865, 820, 780, 735cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



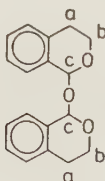
δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,64	ddd	1H	3,2/4,6/16,4	H _a
3,00	ddd	1H	5,6/10,2/16,4	H _a
3,40	d	1H	5,6	H _b
3,92	ddd	1H	3,2/5,6/11,6	H _c
4,24	ddd	1H	4,6/10,2/11,6	H _c
5,94	d	1H	5,6	H _d
7,05- 7,35	k	4H		aromatische H

Erhitzte man die Lösung beim Umkristallisieren zu hoch oder zu lang, so erhielt man unter Wasserabspaltung ein dimeres Produkt⁽⁸¹⁾¹⁰⁴⁾, welches ebenfalls zum Tosylhydrazon 180 umgesetzt werden konnte.

Smp.: 138- 139°C (Lit.: 135- 137°C¹⁰⁴⁾; 143- 144°C⁽⁸¹⁾)

IR: 3070, 3030, 2970, 2930, 2890, 2830, 1600, 1450, 1425, 1315, 1300, 1275, 1250, 1205, 830cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,48- 2,78	k	2H		H _a
2,90- 3,52	k	2H		H _a
3,85- 4,55	k	4H		H _b
4,90	d	1/2H	8,0	H _c
5,60	d	1/2H	8,0	H _c
6,16	s	1H		H _c
7,10- 7,35	k	8H		aromatische H

6.7.1.2. 2-[2-Hydroxyethyl]benzaldehydotosylhydrazon (180)

2g des Halbacetals 178 (13,3mmol) wurden zu einer heiß gesättigten Lösung von 2,5g Tosylhydrazid (13,4mmol) in Methanol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit einigen Tropfen methanolischer Salzsäure versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aufgrund der mangelnden Kristallisationsneigung wurde das Methanol abrotiert, der klebstoffartige Rückstand in Diethylether gelöst und einer HPLC-Trennung unterworfen.

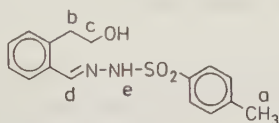
LPLC: Diethylether, 14ml/min, $t_R = 35\text{min}$

Das so gereinigte Produkt wurde in Diethylether aufgenommen, bis zur Trübung in der Siedehitze mit n-Pentan versetzt und nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur in den Tieftemperaturkühlschrank gestellt. Nach 14 Tagen erhielt man weiße Kristalle des Tosylhydrazons 180.

Ausbeute: 2g (44% d.Th.)

Smp.: 101- 103⁰C

IR: 3530, 3290, 3200, 3100, 3050, 3010, 2950, 2920, 2900, 2870, 1615, 1590, 1485, 1450, 1410, 1355, 1325, 1305, 1290, 1185, 1170, 1090, 1045, 935, 835, 815, 765, 705, 675cm⁻¹

 $^1\text{H-NMR}$:

80MHz, d_6 -DMSO

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,36	s	3H		H_a
2,80	t	2H	6,7	H_b
3,53	t	2H	6,7	H_c
3,65	brs	1H		Hydroxyl-H
7,15- 7,85	k	8H		aromatische H
8,22	s	1H		H_d
11,30	brs	1H		H_e

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{18}N_2O_3S$	M= 318,40g/mol	
	%C	%H	%N
ber.:	60,36	5,70	8,80
gef.:	60,34	5,84	8,91

6.7.1.3. 2-[2-Hydroxyethyl] benzaldehydotosylhydrazonnatriumsalz (181)

Das Tosylhydrazon 180 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2. zum Natriumsalz 181 umgesetzt.

Ansatz:	640mg <u>180</u>	2mmol
	85mg Natriumhydrid (60%-ig in Paraffinöl)	2,1mmol
Ausbeute:	650mg (95% d.Th.)	

6.7.1.4. 2-[2-Hydroxyethyl] benzaldehydotosylhydrazondinatriumsalz (182)

Das Dinatriumsalz wurde analog 5.2.2. mit der doppelten Menge Natriumhydrid dargestellt.

Ansatz:	50mg <u>180</u>	0,16mmol
	13mg Natriumhydrid (60%-ig in Paraffinöl)	0,33mmol
Ausbeute:	55mg (97% d.Th.)	

6.7.1.5. 2-[2-Hydroxyethyl]phenyldiazomethan (183)

Eine Lösung von 570mg des Natriumsalzes 181 (1,68mmol) in 20ml absolutem Tetrahydrofuran wurde 20 Minuten auf 60°C erhitzt. Das gebildete Natriumsulfinat wurde abgenutscht und die dunkelrote Lösung der Diazoverbindung 183 umgesetzt. Alle 1/2 Stunde wurden jeweils Proben der Lösung mit Maleinsäuredimethylester versetzt, gut durchgeschüttelt bis zur Entfärbung und gaschromatographisch untersucht. Diese Stabilitätsuntersuchungen zeigten, daß die Diazoverbindung 183 in THF über mehrere Stunden stabil war, daß jedoch bereits bei der Darstellung zwischen 5 und 10% von 183 zu 86 re-

agierten. Dieser Anteil wurde vor der Berechnung der Produktverhältnisse abgezogen.

6.7.1.6. 2-[2-Hydroxyethyl]benzaldehydoxim (184)

1,35g des Halbacetals 178 (9mmol) wurden zu einer Suspension von 1,25g Hydroxylaminhydrochlorid (18mmol) und 1,78g Bariumcarbonat (9mmol) in 20ml Ethanol gegeben und 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wurde heiß abgesaugt und das Filtrat einrotiert.

Ausbeute: 1,34g (90% d.Th.) Rohprodukt

AGC: 34,5m OV1, 140°C

Verbindung	t_R/s	%
<u>178</u>	545	3,9
<u>89</u>	766	1,5
<u>92</u>	926	9,5
<u>184</u>	1983	85,1

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

6.7.1.7. 2-[2-Hydroxyethyl]benzylaminhydrochlorid (186)¹⁰³⁾

184 wurde analog 6.3.1.4. mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin 185 reduziert. 185 wurde in das Hydrochlorid 186 überführt, welches mehrmals aus Methanol/Essigsäureethylester umkristallisiert wurde.

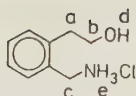
Ansatz: 1g 184 6mmol
0,46g Lithiumaluminiumhydrid 12mmol

Ausbeute: 0,5g (44% d.Th.)

Smp.: 158- 160°C

IR: 3500- 2500, 3280, 3020, 2980, 2920, 2860, 2700, 2600, 1595, 1480, 1410, 1380, 1315, 1290, 1225, 1185, 1160, 1135, 1065, 1020, 970, 945, 880, 850, 760, 725cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



80MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,82	t	2H	6,2	H_a
2,63	t	2H	6,2	H_b
3,07	s	2H		H_c
3,15	brs	1H		H_d
7,15- 7,55	k	4H		aromatische H
8,50	brs	3H		H_e

Elementaranalyse:	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClNO}$	$M = 187,67\text{g/mol}$	
	%C	%H	%N
ber.:	57,60	7,52	7,46
gef.:	57,73	7,42	7,53

6.7.2. Umsetzungen

6.7.2.1. Photolysen in protischen Lösungsmitteln (Tab.XXI-XXVI)

A) Photolysen des Tosylhydrazons 180

180 wurde unter den verschiedensten Bedingungen photolysiert. Die Belichtungen wurden im Ringgefäß oder im Probengläschen durchgeführt. Die Probenvorbereitung und Aufarbeitung sah dabei folgendermaßen aus:

Im Ringgefäß wurden jeweils 32mg des Tosylhydrazons 180 (0,1mmol) in 4ml 0,2M alkoholischer Alkoholatlösung 1 Stunde belichtet. Nach Zugabe von 1,3-Dihydroisobenzofuran (16) als Standard erfolgte die Aufarbeitung, wie unter 5.2.6. beschrieben.

Im Probengläschen wurden jeweils 8mg des Tosylhydrazons 180 (0,025mmol) in einem Probenvolumen von 1ml photolysiert. Sowohl die Basenkonzentration als auch der THF-Anteil an der Lösung wurden variiert. Die Bestrahlungsdauer betrug 1 Stunde. Der Standard 16 wurde bereits vor der Umsetzung zugegeben. Zur Aufarbeitung setzte man 1 Spatel-

spitze Natriumhydrogencarbonat, 500 μ l n-Pentan, sowie 2 Tropfen Wasser zu, schüttelte das Gemisch gut durch, pipettierte die organische Phase ab, trocknete sie über Magnesiumsulfat und analysierte sie gaschromatographisch.

Die AGC-Ergebnisse der beiden Photolysemethoden stimmten sehr gut überein.

B) Photolysen der Diazoverbindung 183

183 wurde in Trifluorethanol, Wasser, Methanol, Ethanol und tert.-Butanol, sowie in Alkohol/THF-Gemischen und alkoholischen Alkoholatlösungen unterschiedlicher Alkoholatkonzentration photolysiert. In tert.-Butanol wurden zusätzlich mit verschiedenen Basenkonzentrationen sensibilisierte Belichtungen durchgeführt. Die Konzentration des Sensibilisators Benzophenon wurde dabei ebenfalls verändert (Tab.XXII). Wäre 183 bei der Darstellung zu 100% gebildet worden, so hätte die Konzentration der hier verwendeten Photolyselösungen 0,025M betragen. Die Bestrahlungsdauer belief sich auf jeweils 1 Stunde. Der Standard 16 wurde bereits vor der Belichtung zugesetzt.

Bei den Umsetzungen ohne Basenzusatz entfiel die Aufarbeitung. Die Behandlung der alkalischen Reaktionslösungen erfolgte analog der unter A beschriebenen Aufarbeitung für die Reaktionen im Proben-
gläschen.

2-[2-Tolyl]acetaldehyd (187), 2-[2-Hydroxyethyl]toluol (113), 1-Hydroxymethyl-1,2-dihydrobenzocyclobuten (123), 2-Indanol (118), 2-[2-Hydroxyethyl]benzylmethylether (189), 2-[2-Hydroxyethyl]benzylalkohol (92) und 2-[2-Hydroxyethyl]benzyl-tert.-butylether (191) wurden im AGC anhand authentischer Proben identifiziert. 2-[2-Hydroxyethyl]benzyltrifluorethylether (188) und 2-[2-Hydroxyethyl]benzylethylether (190) wurden mittels HPLC isoliert und durch ihre Spektren nachgewiesen.

AGC:	31,5m OV1	34,5m OV1	a
	150°C 10min	120°C	
	10°C/min		
	200°C 23min		

Verbindung	t_R/s	t_R/s	t_R/s
<u>187</u>	328		
<u>86</u>	377	409	
<u>113</u>	432	510	1250
<u>123</u>	432	510	1288
<u>118</u>	451	542	
<u>188</u>	654	1325	
<u>189</u>	662	1261	
<u>190</u>	740	1740	
<u>92</u>	765	1960	
<u>191</u>	909	3114	
?	1313		

a: 24,5m OV1, 150°C, der Bereich zwischen $t_R = 180s$ und $t_R = 240s$ wurde auf eine zweite Säule ausgeblendet, 39m CW20M, 170°C

Bei dem unbekannten Produkt handelt es sich vermutlich um eine Verbindung, die aus einer Reaktion mit THF resultiert.

Charakterisierung von 2-[2-Hydroxyethyl]benzyltrifluorethylether (188)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 60: 40, 8ml/min, $t_R = 34,6min$

AGC: 29,5m OV1, 140°C, $t_R = 566s$, 99,2%

IR: 3610, 3600- 3450, 3070, 3020, 2930, 2880, 1600, 1440, 1405, 1375, 1300, 1280, 1215, 1160, 1115, 1040, 990, 960, 825cm⁻¹

¹⁹F-NMR: Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte bei -75,0ppm ein Triplet mit $J_{HF} = 8,7Hz$.

6.7.2.2. Photolysen in aprotischen Lösungsmitteln (Tab.XX)

Das Natriumsalz 181, das Dinatriumsalz 182 und die Diazoverbindung 183 wurden in 0,025M Lösung in THF belichtet. 181 wurde zusätzlich in Diglyme und 182 in N,N-Dimethylformamid mit und ohne Zugabe von Natriumhydrid photolysiert. Die Bestrahlungsdauer betrug jeweils 1 Stunde. Als Standard wurde 1,3-Dihydroisobenzofuran (16) eingesetzt. Bei den Belichtungen der Diazoverbindung entfiel die Aufarbeitung. Die Reaktionen der Natriumsalze wurden analog 5.2.6. bzw. 6.7.2.1.A aufgearbeitet.

AGC:	34,5m OV1	a
	120°C	
Verbindung	t_R/s	t_R/s
<u>86</u>	408	
<u>113</u>	505	1250
<u>123</u>	505	1288
<u>118</u>	537	
<u>178</u>	998	

a: 24,5m OV1, 150°C, der Bereich zwischen $t_R = 180s$ und $t_R = 240s$ wurde auf eine zweite Säule ausgeblendet, 39m CW20M, 170°C

6.7.2.3. Thermolysen (Tab.XX)

34mg des Natriumsalzes 181 (0,1mmol) bzw. 36mg des Dinatriumsalzes 182 (0,1mmol) wurden in der unter 5.2.7. beschriebenen Apparatur bei Temperaturen zwischen 220°C und 280°C pyrolysiert. Die Produkte wurden in 1ml Diethylether aufgenommen, mit 16 als Standard versetzt und gaschromatographisch untersucht.

AGC: siehe 6.7.2.2.

6.7.2.4. Acidolysen der Diazoverbindung 183 (Tab.XXVII)

Die Diazoverbindung 183 wurde in Trifluorethanol, Wasser, Methanol, Ethanol und tert.-Butanol säurekatalysiert zersetzt. Hierzu wurde 183 in einem der Alkohole bzw. in THF gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von p-Toluolsulfonsäure versetzt und gut durchmischt. Das Probenvolumen betrug jeweils 1ml, die Konzentration an 183 war 0,025M und die Säurekonzentration 0,01M. Als Standard verwendete man wiederum 1,3-Dihydroisobenzofuran (16). Nach 5 Minuten wurde festes Natriumcarbonat zugesetzt und die Lösung gaschromatographisch untersucht.

AGC:	31,5m OV1	34,5m OV1
	150°C 10min	120°C
	10°C/min	
	200°C 23min	

Verbindung	t_R/s	t_R/s
<u>86</u>	377	409
<u>188</u>	654	1325
<u>189</u>	662	1261
<u>190</u>	740	1740
<u>92</u>	765	1960
<u>191</u>	909	3114

6.7.2.5. Desaminierungen des Aminhydrochlorids 186 (Tab.XXVIII)

30mg des Aminhydrochlorids 186 (0,16mmol) wurden in 1ml Wasser gelöst und mit verdünnter Perchlorsäure auf pH= 3,8 gebracht. Nach Zugabe von 45mg Natriumnitrit (0,65mmol) in 1 Tropfen Wasser wurde der pH-Wert erneut eingestellt. Anschließend wurde die wässrige Lösung mit Diethylether überschichtet und bei Raumtemperatur 10 Stunden gerührt. Man verdünnte mit gesättigter Kochsalzlösung, extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und engte die Lösung ein. Bereits vor der Aufarbeitung gab man 16 als Standard zu.

AGC:	34,5m OV1, 120°C, $t_R(\underline{86})= 408s$, $t_R(\underline{92})= 1954s$
------	--

6.7.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.7.3.1. 2-[2-Tolyl]acetaldehyd (187)¹³⁶⁾

50mg 2-Methylstyroloxid (193) (0,37mmol) wurden in 2ml Diethylether gelöst, mit 1 Tropfen Bortrifluoridetherat versetzt und 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit Wasser filtrierte man den gebildeten Niederschlag ab, verdünnte das Filtrat mit Diethylether und wusch die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Die etherische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

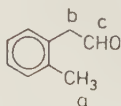
Ausbeute: 42mg (84% d.Th.)

AGC: 31,5m OV1, 150°C

	<u>187</u>	<u>193</u>
t_R/s	327	354
%	99,2	0,8

IR: 3090, 3060, 3020, 2950, 2920, 2880, 2820, 2720, 1695, 1600, 1485, 1455, 1405, 1355, 1285, 1220, 1140, 1030, 995cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,24	s	3H		H _a
3,67	d	2H	2,2	H _b
7,16	s	4H		aromatische H
9,68	t	1H	2,2	H _c

6.7.3.2. 2-[2-Hydroxyethyl]benzylmethylether (189)

A) 2-Brombenzylmethylether (192)¹⁰⁵⁾

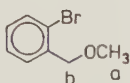
2-Brombenzylalkohol wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. in den Methylether 192 überführt.

Ansatz: 0,94g 2-Brombenzylalkohol 5mmol
 0,18g Natriumhydrid 7,5mmol
 1,42g Methyljodid 10mmol

Ausbeute: 0,94g (93% d.Th.)

IR: 3070, 2990, 2930, 2890, 2820, 1595, 1570, 1435, 1365, 1260,
 1195, 1155, 1100, 1025, 820cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,46	s	3H	H _a
4,52	s	2H	H _b
7,00- 7,60	k	4H	aromatische H

B) 2-[2-Hydroxyethyl]benzylmethylether (189)¹⁰⁵⁾

Eine Lösung von 0,8g 192 (4mmol) in 5ml absolutem Tetrahydrofuran wurde zu einer gerührten Mischung aus 0,11g Magnesiumspänen (4,5mmol), 1 Kristall Jod und 10ml absolutem THF getropft und 2,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Grignardlösung wurde auf -18°C gekühlt und tropfenweise mit einer gekühlten Lösung von 0,35g Ethylenoxid (8mmol) in 10ml absolutem Diethylether versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde bei -18°C gerührt und dann 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. 30ml gesättigter Ammoniumchloridlösung wurden zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingedampft.

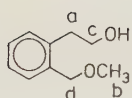
Ausbeute: 0,45g (68% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 50: 50, 6ml/min, t_R= 25,8min

AGC: 34,5m OV1, 140°C, t_R= 635s, 97,8%

IR: 3600, 3600- 3200, 3060, 3020, 2930, 2880, 2830, 1600, 1440,
 1420, 1355, 1275, 1215, 1190, 1070cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,42	brs	1H		Hydroxyl-H
2,93	t	2H	6,4	H_a
3,40	s	3H		H_b
3,85	t	2H	6,4	H_c
4,48	s	2H		H_d
7,26	brs	4H		aromatische H

6.7.3.3. 2-[2-Hydroxyethyl]benzyl-tert.-butylether (191)⁵⁵⁾

2-Brombenzyl-tert.-butylether (77) wurde analog 6.7.3.2.8 mit Magnesium und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt und lieferte dabei 191.

Ansatz: 0,97g 77 4mmol
 0,11g Magnesium 4,5mmol
 0,35g Ethylenoxid 8mmol

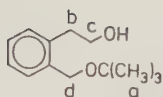
Ausbeute: 0,5g (60% d.Th.) Rohprodukt

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 50: 50, 10ml/min, t_R = 16,7min

AGC: 8m CW20M, 160°C, t_R = 1740s, 98,0%

IR: 3600, 3550- 3250, 3060, 3030, 2960, 2930, 2870, 1600, 1590, 1445, 1360, 1285, 1235, 1190, 1040 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,33	s	9H		H_a
2,68	brs	1H		Hydroxyl-H
3,87	t	2H	5,0	H_b
4,22	t	2H	5,0	H_c
4,50	s	2H		H_d
6,83- 7,42	k	4H		aromatische H

6.7.3.4. 2-tert.-Butoxy-1,2,5,6-tetrahydroisobenzopyran (194)

Eine Lösung von 150mg des Halbacetals 178 (1mmol) in 3ml tert.-Butanol wurde mit einigen Kristallen p-Toluolsulfonsäure versetzt und 1 Stunde bei 30°C gerührt. Die Lösung wurde mit Diethylether verdünnt, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit.

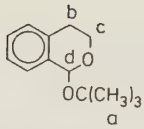
Ausbeute: 100mg (49% d.Th.)

AGC: 31,5m OV1, 10min 150°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 23min 200°C

	<u>178</u>	<u>194</u>
t_R/s	615	744
%	0,4	99,6

IR: 3070, 3030, 2980, 2930, 2910, 1495, 1470, 1455, 1425, 1370, 1345, 1265, 1225, 1190, 1085, 1075, 1010, 990, 810, 710cm^{-1}

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,37	s	9H		H _a
2,57	ddd	1H	2,2/4,0/16,2	H _b
2,96	ddd	1H	5,6/10,4/16,2	H _b
3,83	ddd	1H	2,2/5,6/11,0	H _c
4,22	ddd	1H	4,0/10,4/11,0	H _c
5,83	s	1H		H _d
7,15	brs	4H		aromatische H

6.8. Synthesen und Umsetzungen zu 3.8.

6.8.1. Synthesen

6.8.1.1. 2-Brombenzaldehydethylenglykolacetal (206)¹¹⁰⁾

18,5g 2-Brombenzaldehyd (0,1mol) und 6,8g Ethylenglykol (0,11mol) wurden mit 50mg p-Toluolsulfonsäure in 100ml Benzol am Wasserabscheider gekocht. Als kein Wasser mehr abgeschieden wurde, wusch man die benzolische Lösung 2 mal mit je 20ml 10%-iger Natronlauge und 3 mal mit je 40ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknete sie über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt durch eine Vakuumdestillation gereinigt.

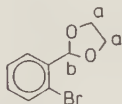
Ausbeute: 20,5g (89% d.Th.)

Sdp.: 69- 73°C (10⁻²mm Hg)

AGC: 29,5m OV1, 140°C, t_R = 950s, 100,0%

IR: 3070, 2980, 2950, 2890, 1590, 1570, 1465, 1445, 1385, 1270, 1215 1125, 1085, 1040, 1020, 965, 920cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,06	k	4H	H _a
6,04	s	1H	H _b
7,10- 7,65	k	4H	aromatische H

6.8.1.2. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzaldehyd (207)¹¹⁰⁾

Man kühlte in einer Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 19,5g des Acetals 206 (85mmol) in 130ml absolutem Tetrahydrofuran auf -78°C. Unter Rühren tropfte man 53ml 1,6M n-Butyllithium in n-Hexan (85mmol) so zu, daß eine Temperatur von -70°C nicht überschritten wurde. Man

ließ 1/2 Stunde bei -78°C nachrühren und tropfte eine Lösung von 10,6g N-Formylpiperidin (93,5mmol) in 12ml absolutem Tetrahydrofuran zu, sodaß die Temperatur nicht über -65°C anstieg. Nach beendeter Zugabe ließ man die Reaktionslösung auftauen und rührte 6 Stunden bei Raumtemperatur. Man verdünnte die Lösung mit 125ml Diethylether, setzte 50ml 3N Salzsäure zu und extrahierte die wässrige Phase 3 mal mit je 30ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wusch man 2 mal mit je 20ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 2 mal mit je 20ml gesättigter Kochsalzlösung. Nach Trocknung über Natriumsulfat rotierte man das Lösungsmittel ab und destillierte den öligen Rückstand im Vakuum.

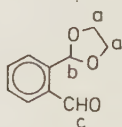
Ausbeute: 11,2g (74% d.Th.)

Sdp.: 90- 95°C (10^{-2}mm Hg)

AGC: 29,5m OV1, 140°C , $t_R = 1014\text{s}$, 99,7%

IR: 3080, 3040, 2960, 2900, 2780, 2750, 1685, 1600, 1580, 1455, 1410, 1390, 1350, 1275, 1215, 1195, 1110, 1075, 1030, 970, 860, 825cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,08	k	4H	H_a
6,37	s	1H	H_b
7,30- 8,00	k	4H	aromatische H
10,40	s	1H	H_c

6.8.1.3. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzaldehydotosylhydrazon (208)

4,1g Tosylhydrazid (22mmol) wurden in der Siedehitze in Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 3,56g des Aldehyds 207 (20mmol) wurde die Reaktionslösung 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann in

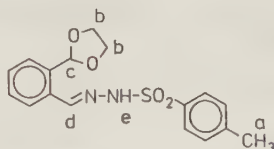
einen Tieftemperaturkühlschrank gestellt. Die dabei anfallenden Kristalle des Tosylhydrazons 208 wurden abgenutscht, mit wenig Diethylether gewaschen und aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 6,5g (94% d.Th.)

Smp.: 129- 131°C (Zersetzung)

IR: 3200, 2970, 2900, 2850, 2780, 1595, 1485, 1450, 1410, 1360, 1335, 1305, 1290, 1280, 1225, 1205, 1155, 1110, 1070, 1035, 1015, 970, 955, 935, 880, 815, 770, 745, 715, 700, 665, 650cm⁻¹

¹H-NMR:



80MHz, d₆-DMSO

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,37	s	3H	H _a
3,80- 4,20	k	4H	H _b
5,83	s	1H	H _c
7,30- 7,85	k	8H	aromatische H
8,31	s	1H	H _d
11,45	brs	1H	H _e

Elementaranalyse:	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	M= 346,41g/mol	
	%C	%H	%N
ber.:	58,94	5,24	8,09
gef.:	58,88	5,32	8,17

6.8.1.4. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzaldehydtosylhydrazonnatriumsalz (209)

Das Natriumsalz 209 erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2. durch Deprotonierung des Tosylhydrazons 208 mit Natriumhydrid.

Ansatz: 1,73g 208 5mmol
0,22g Natriumhydrid (55%-ig in Paraffinöl) 5mmol

Ausbeute: 1,5g (82% d.Th.)

6.8.2. Umsetzungen

6.8.2.1. Photolysen in Alkoholen (Tab.XXXV)

Das Tosylhydrazon 209 wurde in Konzentrationen zwischen 0,0125M und 0,075M in verschiedenen Alkoholen belichtet, die 0,05M bis 0,4M des entsprechenden Alkoholats enthielten. Es wurden Photolysen in Trifluorethanol und Methanol durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer betrug je nach Größe des Ansatzes zwischen 1 und 5 Stunden. Als Standard wählte man 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (86).

AGC:	29,5m OV1- 120°C	29,5m OV1 140°C	a
Verbindung	t _R /s	t _R /s	t _R /s
?	865	478	
<u>216</u>	920	500	1500
<u>217</u>	920	500	1880
<u>218</u>	931	509	1780
<u>219</u>	1186	622	
<u>220</u>	1928	921	
<u>221</u>	1945		
<u>207</u>	2061	957	
<u>222</u>	2135	989	

a: 56m Tetracyanoethoxybutan, 130°C

2-Methylbenzaldehydethylenglykolacetal (216), 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218), 1-Methoxy-1,2,3,4,5,6-hexahydro-2,5-benzodioxacin (220), 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzyltrifluorethylether (221) und 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzylmethylether (222) wurden mittels HPLC isoliert und anhand ihrer Spektren identifiziert. Die Spektren von 216 und 222 stimmten mit denen authentischer Proben (siehe 6.8.3.1. bzw. 6.8.3.2.) überein.

Benzocyclobutenonethylenglykolacetal (217)¹¹¹⁾ und 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzaldehyd (207) wurden anhand authentischer Proben im AGC identifiziert. Die Charakterisierung von 6,8-Dioxa-3,4-benzobicyclo[3.2.1]oktan (219) wird unter 6.8.2.3. beschrieben.

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 8ml/min,
 $t_R(\underline{216}) = 17,3\text{min}$, $t_R(\underline{218}) = 33,6\text{min}$, $t_R(\underline{219}) = 37,2\text{min}$,
 $t_R(\underline{220}) = 41,7\text{min}$, $t_R(\underline{222}) = 51,1\text{min}$

Charakterisierung von 2-Methylbenzaldehydethylenglykolacetal (216)

AGC: 29,5m OV1, 120°C, $t_R = 822\text{s}$, 100,0%

Die Spektren stimmten mit den unter 6.8.3.1. für 216 angegebenen überein.

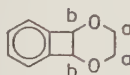
Charakterisierung von 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218)

AGC: 29,5m OV1, 120°C, $t_R = 835\text{s}$, 98,1%

Smp.: 33- 35°C

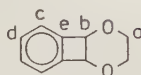
IR: 3070, 3020, 2960, 2920, 2870, 1600, 1445, 1340, 1280, 1195,
 1175, 1150, 1100cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,74	s	4H	H _a
5,34	s	2H	H _b
7,35	s	4H	aromatische H

¹³C-NMR:



100MHz, CDCl₃

δ/ppm	Zuordnung
61,68	C _a
73,80	C _b
123,68	C _c
129,90	C _d
145,76	C _e

Elementaranalyse: $C_{10}H_{10}O_2$ $M = 162,19 \text{ g/mol}$

	%C	%H
ber.:	74,06	6,21
gef.:	73,97	6,26

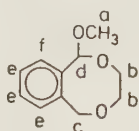
Charakterisierung von 1-Methoxy-1,2,3,4,5,6-hexahydro-2,5-benzodioxin (220)

AGC: 29,5m OV1, 120°C , $t_R = 1735\text{s}$, 98,2%

Smp.: 45– 46°C

IR: 3060, 3020, 2940, 2880, 2830, 1600, 1575, 1445, 1365, 1340, 1285, 1265, 1205, 1190, 1090, 1010, 975, 940, 900, 870, 850, 810, 750, 730, 685cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$:



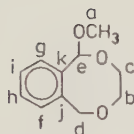
80MHz, $\text{d}_6\text{-Benzol}$

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,32	s	3H		H_a
3,30– 3,80	k	4H		H_b
4,58	d	1H	12,4	H_c
5,04	d	1H	12,4	H_c
5,58	s	1H		H_d
7,00– 7,25	k	3H		H_e
7,70– 7,85	k	1H		H_f

Elementaranalyse: $C_{11}H_{14}O_3$ $M = 194,23 \text{ g/mol}$

	%C	%H
ber.:	68,02	7,27
gef.:	68,16	7,29

^{13}C -NMR:



100MHz, d_6 -Benzol

δ/ppm	Zuordnung
54,84	C_a
65,97	C_b
69,67	C_c
72,12	C_d
102,14	C_e
128,27	C_f
128,71	C_g
128,80	C_h
131,81	C_i
136,99	C_j
138,01	C_k

MS:	m/e	Fragment
	194 (20)	M^+
	162 (9)	$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$
	149 (27)	
	134 (82)	$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2\text{O}$
	119 (100)	
	105 (26)	
	91 (94)	
	77 (15)	
	65 (24)	

Das Acetal 220 ist sehr säureempfindlich. Säurespuren im CDCl_3 reichten bereits zur Hydrolyse von 220 aus. Man erhielt so 2-[2-Hydroxyethoxymethyl]benzaldehyd (223). Die gleiche Verbindung wurde gebildet, wenn man 220 mit Aluminiumtrichlorid in Diäthyl-ether rührte und anschließend die Aluminiumverbindung hydrolysierte.

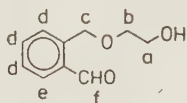
AGC: 29,5m OV1, 160°C

	<u>220</u>	<u>223</u>	
t_R/s	383	622	
%	29,7	70,3	6h, CDCl ₃
%	5,0	95,0	12h, CDCl ₃
%	1,5	98,5	4d, CDCl ₃
%	-	100,0	1/2h, AlCl ₃

Charakterisierung von 2-[2-Hydroxyethoxymethyl]benzaldehyd (223)

IR: 3600, 3600- 3300, 3070, 3030, 2930, 2880, 2740, 1690, 1600, 1575, 1450, 1400, 1350, 1285, 1265, 1195, 1120, 1100, 1055, 925, 860, 805, 765cm⁻¹

¹H-NMR:



80MHz, d₆-Benzol

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,37	bre	1H	Hydroxyl-H
3,16- 3,32	k	2H	H _a
3,38- 3,54	k	2H	H _b
4,73	s	2H	H _c
6,95- 7,25	k	3H	H _d
7,35- 7,50	k	1H	H _e
9,92	s	1H	H _f

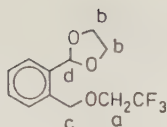
Charakterisierung von 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)] benzyltrifluorethyl-ether (221)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 80: 20, 8ml/min, t_R = 23,5min

AGC: 29,5m OV1, 120°C, t_R = 1942s, 99,5%

IR: 3070, 3030, 2950, 2890, 1600, 1585, 1450, 1405, 1275, 1220, 1160, 1115, 1075, 1045, 990, 965, 940, 845, 825cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,84	quart	2H	8,6	H_a
3,96- 4,16	k	4H		H_b
4,87	s	2H		H_c
6,00	s	1H		H_d
7,25- 7,70	k	4H		aromatische H

$^{19}\text{F-NMR}$: Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigte bei -75,0ppm ein Triplett mit $J_{\text{HF}} = 8,6\text{Hz}$.

Elementaranalyse:	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3$	$M = 262,23\text{g/mol}$
	%C	%H
ber.:	54,96	5,00
gef.:	55,10	5,06

Charakterisierung von 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzylmethylether (222)

AGC: 29,5m OV1, 120°C , $t_R = 1941\text{s}$, 99,5%

Die Spektren waren mit den unter 6.8.3.2. für 222 beschriebenen Spektren identisch.

6.8.2.2. Photolyse in Diglyme (Tab.XXXIII)

Das Natriumsalz 209 wurde in 0,025M Lösung in absolutem Diglyme photolysiert. Die Photolysedauer betrug 1 Stunde. Als Standard verwendete man 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyren (86). Die Charakterisierung von 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzonitril (224) erfolgte anhand einer authentischen Probe im AGC.

AGC:	29,5m OV1	a
	120°C	
Verbindung	t_R/s	t_R/s
?	870	
<u>216</u>	930	1500
<u>217</u>	930	1880
<u>218</u>	941	1780
<u>219</u>	1206	
<u>224</u>	1920	
<u>209</u>	2093	

a: 56m Tetracyanoethoxybutan, 130°C

6.8.2.3. Thermolysen (Tab.XXXIII)

Das Natriumsalz 209 wurde in der unter 5.2.7. gezeigten Apparatur bei Temperaturen zwischen 280 und 350°C pyrolysiert. Die Ausbeute wurde bei analytischen Ansätzen von 37mg 209 (0,1mmol) mit Hilfe von 1,2,5,6-Tetrahydroisobenzopyran (96) als Standard bestimmt. Bei präparativen Ansätzen von 0,55 bis 1,2g 209 (1,5 bis 3,25mmol) wurde die Ausbeute durch Auswiegen des aufgefangenen Produktgemisches ermittelt. So erhielt man z.B. aus 1,2g des Natriumsalzes 209 (3,25mmol) 0,35g Produktgemisch (66% d.Th. bezogen auf eine Produktsummenformel von $C_{10}H_{10}O_2$).

o-Phthaldialdehyd (225) wurde anhand einer authentischen Probe im AGC identifiziert. 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218), 6,8-Dioxa-3,4-benzobicyclo[3.2.1]oktan (219) und 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzonitril (224) konnten mittels HPLC isoliert und durch die aufgenommenen Spektren charakterisiert werden.

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 80: 20, 8ml/min,
 $t_R(\underline{218}) = 18,5\text{min}$, $t_R(\underline{219}) = 19,8\text{min}$, $t_R(\underline{224}) = 28,9\text{min}$

Die hier abgetrennte Probe 218 stimmte mit dem unter 6.8.2.1. charakterisierten Produkt überein.

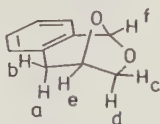
AGC:	29,5m OV1	a
	120°C	
Verbindung	t_R/s	t_R/s
<u>225</u>	546	
?	824	
<u>216</u>	880	1500
<u>217</u>	880	1880
<u>218</u>	896	1780
<u>219</u>	1135	
?	1318	
?	1346	
?	1383	
?	1415	
<u>224</u>	1856	
<u>207</u>	2028	

a: 56m Tetracyanoethoxybutan

Charakterisierung von 6,8-Dioxa-3,4-benzobicyclo[3.2.1]oktan (219)

AGC: 29,5m OV1, 120°C, $t_R = 1135s$, 89,8%

1H -NMR:



400MHz, $CDCl_3$ + COSY

δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
2,58	brd	1H	17,0	H_a
3,37	brdd	1H	4,6/17,0	H_b
3,66	dd	1H	1,9/ 7,3	H_c
3,96	dd	1H	6,1/ 7,3	H_d
4,83	dddd	1H	0,8/ 1,9/ 4,6/ 6,1	H_e
5,97	s	1H		H_f
7,05- 7,23	k	4H		aromatische H

IR: 3070, 3020, 2970, 2920, 2900, 2830, 1600, 1455, 1430, 1360,
1350, 1315, 1280, 1265, 1195, 1175, 1080, 1025, 970cm^{-1}

Charakterisierung von 2-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)]benzonitril (224)

AGC: 29,5m OV1, 120°C , $t_R = 1854\text{s}$, 91,3%

Die Spektren der Probe waren mit den unter 6.8.3.5. für 224 beschriebenen Spektren identisch.

6.8.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.8.3.1. 2-Methylbenzaldehydethylenglykolacetal (216)¹¹²⁾

2,4g 2-Methylbenzaldehyd (20mmol) und 1,4g Ethylenglykol (22mmol) wurden mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in 20ml Benzol 10 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Die Lösung wurde 2 mal mit je 5ml 10%-iger Natronlauge und 3 mal mit je 10ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

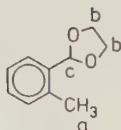
Ausbeute: 3,0g (91% d.Th.)

AGC: 29,5m OV1, 120°C

	<u>34</u>	<u>216</u>
t_R/s	301	850
%	9,0	91,0

IR: 3070, 3030, 2960, 2930, 2880, 1600, 1435, 1400, 1375, 1350,
1285, 1220, 1135, 1110, 1070cm^{-1}

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,41	s	3H	H _a
3,97- 4,17	k	4H	H _b
5,95	s	1H	H _c
7,15- 7,55	k	4H	aromatische H

6.8.3.2. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzylmethylether (222)

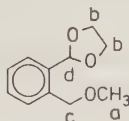
150mg 2-Methoxymethylbenzaldehyd¹¹³⁾ (1mmol) und 68mg Ethylenglykol (1,1mmol) wurden mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in 5ml Benzol 10 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Die Lösung wurde mit 10%-iger Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 180mg (93% d.Th.)

AGC: 29,5m OV1, 140°C, t_R = 990s, 95,3%

IR: 3070, 3030, 2980, 2930, 2890, 2820, 1600, 1585, 1445, 1380, 1285, 1220, 1190, 1065, 1045, 1025cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,37	s	3H	H _a
3,96- 4,16	k	4H	H _b
4,60	s	2H	H _c
6,05	s	1H	H _d
7,25- 7,65	k	4H	aromatische H

Elementaranalyse:	$C_{11}H_{14}O_3$	M= 194,23g/mol
	%C	%H
ber.:	68,02	7,27
gef.:	68,04	7,10

MS:	m/e	Fragment
	194 (23)	M^+
	162(100)	$M^+ - CH_3OH$
	149 (54)	
	135 (38)	
	119 (29)	
	105 (99)	
	91 (75)	
	77 (28)	
	73 (31)	
	65 (24)	
	45 (51)	

6.8.3.3. 2-[2-Methoxyethoxymethyl]benzaldehyd (226)

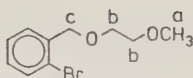
A) 2-[2-Methoxyethoxymethyl]benzylbromid (227)

Man löste 1,7g Ethylenglykolmonomethylether (22mmol) in 30ml absolutem Tetrahydrofuran, gab 0,55g Natriumhydrid (23mmol) portionsweise zu und rührte 1/2 Stunde bei Raumtemperatur. Man tropfte eine Lösung von 5g 2-Brombenzylbromid (20mmol) in 10ml absolutem THF zu und erhitze die Reaktionsmischung 10 Stunden unter Rückfluß. Man setzte 80ml gesättigte Kochsalzlösung und soviel Wasser zu, daß man eine klare Lösung erhielt. Man extrahierte die Lösung 3 mal mit je 80ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und rotierte das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 4,1g (84% d.Th.)

IR: 3060, 2990, 2930, 2890, 2830, 1595, 1570, 1440, 1380, 1365, 1245, 1200, 1080, 1045, 1030, 895, 850, 725, $645cm^{-1}$

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,41	s	3H	H _a
3,53- 3,79	k	4H	H _b
4,63	s	2H	H _c
7,00- 7,60	k	4H	aromatische H

B) 2-[2-Methoxyethoxymethyl]benzaldehyd (226)

10,2ml einer 1,6M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan wurde unter Stickstoff bei -78°C zu einer gerührten Lösung von 4g 227 (16,3mmol) in 30ml absolutem THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1/2 Stunde bei -78°C gerührt und tropfenweise mit einer Lösung von 2g N-Formylpiperidin (17,2mmol) in 5ml absolutem THF versetzt. Nach Auftauen der Reaktionslösung rührte man 6 Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung wurde mit 25ml Diethylether verdünnt, mit 10ml 3N Salzsäure versetzt und die wässrige Phase 3 mal mit je 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden je 2 mal mit 5ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 5ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eiprotiert.

Ausbeute: 2g (63% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 70: 30, 10ml/min, t_R= 18,2min

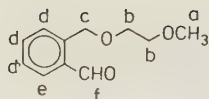
AGC: 29,5m OV1, 120°C, t_R= 2505s, 99,6%

IR: 3070, 3030, 2990, 2930, 2860, 2830, 2740, 1655, 1600, 1575, 1445, 1395, 1355, 1280, 1255, 1200, 1085, 1030, 995, 850cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₁H₁₄O₃ M= 194,23g/mol

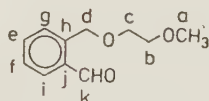
	%C	%H
ber.:	68,02	7,27
gef.:	67,96	7,32

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,42	s	3H	H_a
3,52- 3,82	k	4H	H_b
4,97	s	2H	H_c
7,33- 7,73	k	3H	H_d
7,78- 7,92	k	1H	H_e
10,21	s	1H	H_f

$^{13}\text{C-NMR}$:



100MHz, CDCl_3

δ/ppm	Zuordnung
59,01	C_a
69,98	C_b
70,42	C_c
71,80	C_d
127,68	C_e
128,18	C_f
132,34	C_g
133,34	C_h
133,79	C_i
140,75	C_j
192,86	C_k

MS:	m/e	Fragment
	194 (0,06)	M^+
	135 (46)	$M^+ - CH_3OCH_2CH_2^{\bullet}$
	119 (40)	$M^+ - CH_3OCH_2CH_2O^{\bullet}$
	118(100)	
	105 (10)	
	91 (50)	
	90 (31)	
	77 (13)	
	65 (22)	
	59 (20)	
	45 (43)	

6.8.3.4. 1-[2-Methoxyethoxy]-1,3-dihydroisobenzofuran (228)¹¹⁴⁾

1,3g rohes Halbacetal 56 (50%-ig) wurden in 10ml Ethylenglykolmonomethylether gelöst, mit 2 Tropfen Bortrifluoridetherat versetzt und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 50ml Diethylether verdünnt, mit 10ml 10%-iger Natronlauge versetzt und 2 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 0,75g (81% d.Th.) Rohprodukt
bezogen auf eingesetztes 56

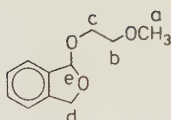
HPLC: n-Hexan: Diethylether= 80: 20, 8ml/min, $t_R = 30,3\text{min}$

AGC: 29,5m OV1, 120°C, $t_R = 2373\text{s}$, 100,0%

IR: 3080, 3040, 2920, 2870, 2830, 2730, 1600, 1455, 1365, 1345, 1320, 1290, 1260, 1245, 1220, 1200, 1185, 1075, 995, 840cm^{-1}

MS:	m/e	Fragment
	194 (2,8)	M^+
	164 (1,1)	$M^+ - CH_3OH$
	135 (10)	
	119(100)	
	91 (36)	

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,28	s	3H		H _a
3,43- 3,57	k	2H		H _b
3,63- 3,77	k	2H		H _c
4,90	d	1H	12,4	H _d
5,16	dd	1H	2,0/12,4	H _d
6,23	d	1H	2,0	H _e
7,15- 7,40	k	4H		aromatische H

6.8.3.5. 2-[2-(1,3-Dioxolanyl)]benzonitril (224)¹¹⁵⁾

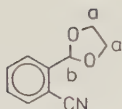
Man fügte 500mg des Aldehyds 207 (2,8mmol) zu einer Lösung von 235mg Hydroxylaminhydrochlorid (3,4mmol) und 460mg Natriumacetat-Trihydrat (3,4mmol) in 10ml Eisessig und erhitze die Reaktionslösung 10 Stunden unter Rückfluß. Man filtrierte den Natriumchloridniederschlag heiß ab und rotierte die Lösung ein. Den Rückstand nahm man in Wasser auf, extrahierte die Lösung mit Diethylether, wusch die Etherphase mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung, trocknete sie über Magnesiumsulfat und rotierte den Diethylether ab.

Ausbeute: 250mg (51% d.Th.)

AGC: 29,5m OV1, 120°C, t_R = 1860s, 94,5%

IR(CCl₄): 3080, 3040, 2960, 2930, 2890, 2230, 1600, 1455, 1395, 1260, 1220, 1190, 1100, 1075, 1040, 975, 945cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,05- 4,27	k	4H	H_a
5,97	s	1H	H_b
7,37- 7,77	k	4H	aromatische H

6.8.4. Vergleichsthermolysen

6.8.4.1. Thermolyse von 2,5-Dioxa-7,8-benzobicyclo[4.2.0]oktan (218)

218 wurde in der unter 5.2.8. beschriebenen Apparatur bei Temperaturen zwischen 550 und 700°C pyrolysiert (Tab.XXXIV).

AGC: 29,5m OV1, 120°C, $t_R(\underline{225}) = 540\text{s}$, $t_R(\underline{218}) = 890\text{s}$

6.9. Synthesen und Umsetzungen zu 3.9.

6.9.1. Synthesen

6.9.1.1. 2-Hydroxymethylbenzhydrol (229)¹¹⁶⁾

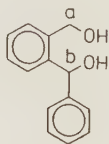
Man tropfte eine Lösung von 45,24g 2-Benzoylbenzoesäure (0,2mol) in 200ml absolutem Diethylether zu einer Suspension von 9,1g Lithium-aluminiumhydrid (0,24mol) in 150ml absolutem Diethylether und erhitze die Reaktionsmischung 10 Stunden unter Rückfluß. Man kühlte das Gemisch und tropfte vorsichtig solange Wasser zu, bis sich ein gut filtrierbarer Aluminiumsalz-Niederschlag abgeschieden hatte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat einrotiert. Den dabei zurückbleibenden Feststoff kristallisierte man aus Tetra-chlorkohlenstoff um.

Ausbeute: 27,7g (65% d.Th.)

Smp.: 71- 73°C (Lit.: 74°C^{116b)} bzw. 76°C^{116c)}

IR: 3650- 3150, 3080, 3060, 3030, 2970, 2920, 2880, 1600, 1580, 1490, 1450, 1385, 1280, 1245, 1200, 1175, 1105, 1075, 1010, 950, 920, 760, 730, 695, 650cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
3,48	brs	2H		Hydroxyl-H
4,27	d	1H	12,2	H _a
4,47	d	1H	12,2	H _a
5,85	s	1H		H _b
7,15- 7,25	k	9H		aromatische H

6.9.1.2. 2-Benzoyloxymethylbenzhydrol (230)^{116a)}

16,9g frisch destilliertes Benzoylchlorid (0,12mol) wurden bei -5°C innerhalb 1 Stunde zu einer Lösung von 21,9g des Diols 229 (0,1mol) in 160ml frisch über Bariumoxid destilliertem Pyridin getropft. Die resultierende, mit einem Kryostaten gekühlte Suspension wurde 20 Stunden bei 0°C gerührt, mit 100ml Wasser versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert.

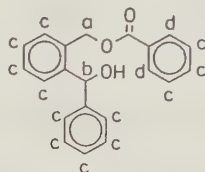
Ausbeute: 30g (92% d.Th.) Rohprodukt

Für die weiteren Umsetzungen wurde das Rohprodukt eingesetzt. Ein kleiner Teil wurde mittels HPLC gereinigt.

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 60: 40, 10ml/min, t_R = 11,6min
n-Pentan: Diethylether= 70: 30, 10ml/min, t_R = 14,7min
n-Pentan: Diethylether= 80: 20, 10ml/min, t_R = 29,3min

IR: 3600- 3150, 3060, 3030, 2970, 2930, 2890, 2870, 1700, 1600, 1585, 1490, 1450, 1375, 1315, 1270, 1175, 1110, 1070, 1025, 945, 760, 730, 710, 700, 645cm^{-1}

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,43	hrs	1H	Hydroxyl-H
5,40	s	2H	H _a
6,22	s	1H	H _b
7,20- 7,66	k	12H	H _c
7,90- 8,05	k	2H	H _d

6.9.1.3. 2-Benzoyloxymethylbenzophenon (231)^{116a)}

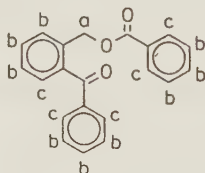
Eine Lösung von 15g rohem 230 in 1l Diethylether wurde mit 200g fein gepulvertem Mangandioxid versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und das Filtrat einrotiert. Das Rohprodukt wurde mittels HPLC gereinigt.

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 70: 30, 10ml/min, t_R = 9,5min
n-Pentan: Diethylether= 80: 20, 10ml/min, t_R = 11,4min
n-Pentan: Diethylether= 90: 10, 10ml/min, t_R = 18,3min

Ausbeute: 7,6g (51% d.Th.)

IR: 3070, 3030, 2960, 2930, 2870, 1710, 1655, 1600, 1580, 1490, 1450, 1375, 1320, 1270, 1210, 1180, 1155, 1110, 1070, 1025, 795cm⁻¹

¹H-NMR:



δ /ppm	Form	Integral	Zuordnung
5,46	s	2H	H _a
7,13- 7,65	k	9H	H _b
7,68- 7,88	k	5H	H _c

Elementaranalyse: C₂₁H₁₆O₃ M= 316,36g/mol

	%C	%H
ber.:	79,73	5,10
gef.:	79,88	5,17

6.9.1.4. 2-Hydroxymethylbenzophenon (232)^{116a)}

6,33g 231 (20mmol) wurden in 200ml 5%-iger methanolischer Natronlauge gelöst und die Lösung 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 200ml

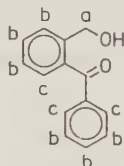
5%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert.

Ausbeute: 2,7g (64% d.Th.)

AGC: 8m CW20M, 10min 170°C, 5°C/min, 18min 200°C,
t_R = 1984s, 93,2%

IR: 3600- 3150, 3060, 3020, 2950, 2920, 2860, 1650, 1595, 1575,
1445, 1315, 1290, 1270, 1200, 1175, 1150, 1100, 1015, 925,
790, 760, 730, 710, 700, 635cm⁻¹

¹H-NMR:



80MHz, d₆-Benzol

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
3,38	brs	1H	Hydroxyl-H
4,57	s	2H	H _a
6,75- 7,25	k	6H	H _b
7,25- 7,75	k	3H	H _c

6.9.1.5. 2-Hydroxymethylbenzophenontosylhydrazon (233)

2,12g 232 (10mmol) wurden zu einer heiß gesättigten Lösung von 1,86g Tosylhydrazid (10mmol) in Methanol gegeben und mit einigen Tropfen methanolischer Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aufgrund mangelnder Kristallisationsneigung wurde das Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand in wenig THF aufgenommen und mittels LPLC gereinigt.

LPLC: Diethylether, 18ml/min, t_R = 12,0min

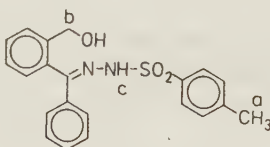
Entfernen des Lösungsmittels, Zugabe einiger Tropfen Methanol und Kühlen auf -30°C im Tieftemperaturkühlschrank führte schließlich zur Kristallisation.

Ausbeute: 1,74g (46% d.Th.)

Smp.: 140- 142°C

IR: 3410, 3090, 3070, 3020, 2960, 2920, 2860, 1595, 1490, 1445, 1415, 1390, 1350, 1315, 1300, 1200, 1185, 1160, 1090, 1050, 1020, 1005, 1000, 980, 950, 920, 890, 875, 845, 810, 780, 770, 760, 690cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,78	brs	1H	Hydroxyl-H
2,42	s	3H	H _a
4,23	s	2H	H _b
6,95- 7,95	k	13H	aromatische H
10,95	brs	1H	H _c

Elementaranalyse: C₂₁H₂₀N₂O₃S M= 380,47g/mol

	%C	%H	%N
ber.:	66,30	5,30	7,36
gef.:	66,44	5,46	7,48

6.9.2. Umsetzungen

6.9.2.1. Photolysen in protischen Lösungsmitteln (Tab.XXXVI)

Das Tosylhydrazon 233 wurde in Trifluorethanol, Methanol und Ethanol belichtet. Die Konzentration des Tosylhydrazons betrug 0,025M und die Alkohole enthielten 0,05M, 0,1M, 0,2M oder 0,4M des entsprechenden Alkoholats. Die Bestrahlungsdauer belief sich auf jeweils 1 Stunde und Dibenzylether wurde als Standard zur Ausbeutebestimmung herangezogen.

AGC:	8m CW20M	8m CW20M
	160°C 15min	180°C 10min
	5°C/min	5°C/min
	200°C 35min	200°C 15min
Verbindung	t _R /s	t _R /s
<u>241</u>	589	219
<u>242</u>	1678	871
<u>243</u>	1775	968
<u>244</u>	1837	1012

1-Phenyl-1,3-dihydroisobenzofuran (241), 2-Hydroxymethylbenzhydryl-ethylether (243) und 2-Hydroxymethylbenzhydrylmethylether (244) wurden anhand authentischer Proben im AGC nachgewiesen.

6.9.2.2. Acidolysen des Diols 229 (Tab.XXXVI)

Das Diol 229 wurde in Trifluorethanol, Methanol und Ethanol säurekatalysiert umgesetzt. Die Konzentration an Diol lag zwischen 0,025M und 0,1M, die Konzentration an p-Toluolsulfonsäure betrug zwischen 2×10^{-4} M und 1M. Dibenzylether diente als innerer Standard. Die Reaktionsdauer variierte zwischen 5 Minuten und 14 Tagen. Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Produktbildung wurden Proben von jeweils 100 μ l genommen. Die Proben wurden mit der entsprechenden Alkoholatlösung neutralisiert und gaschromatographisch untersucht. Kontrollversuche zeigten, daß der Standard Dibenzylether unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen wurde. Die Acidolyse von 229 in Trifluorethanol verlief so schnell, daß bereits nach 1 Minute ein Umsatz von 90% erreicht wurde. Die Verringerung der Säurekonzentration von 0,2M auf 2×10^{-4} M brachte keine Veränderung dieser Ergebnisse. 1-Phenyl-1,3-dihydroisobenzofuran (241) konnte als einziges Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

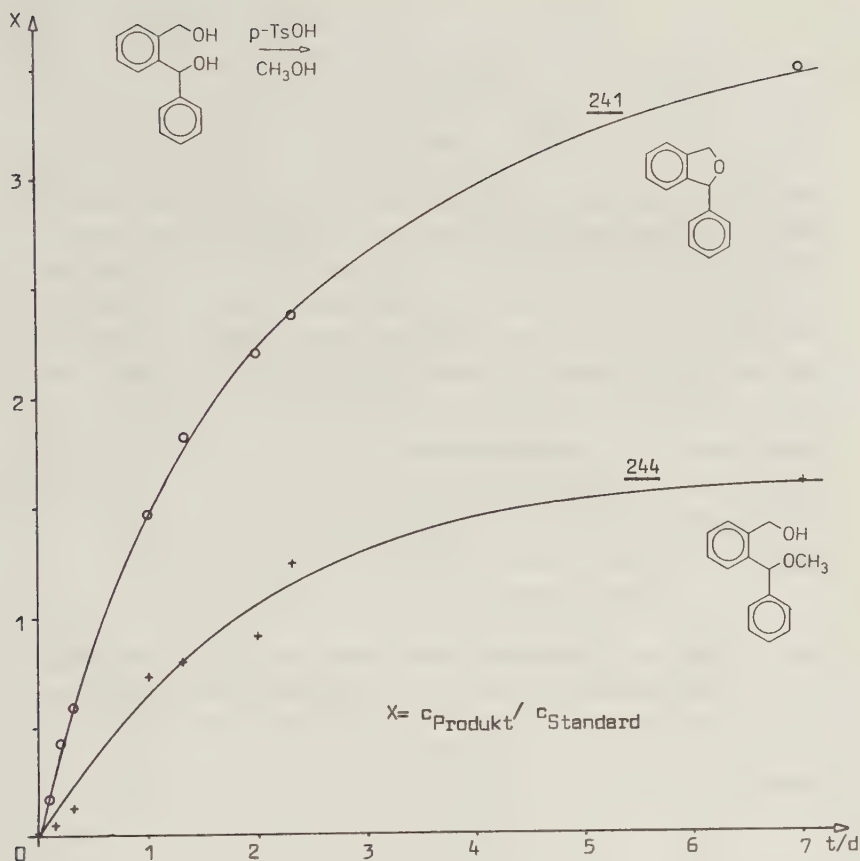
Die Umsetzung in Methanol lieferte neben 241 noch den Benzhydrylmethylether 244.

Reaktionsdauer	<u>241</u>	<u>244</u>	Umsatz/%
0	-	-	-
15min	0,053	-	0,7
30min	0,087	0,011	1,3
1h	0,161	0,016	2,3
2h	0,186	0,036	2,9
4h	0,447	0,054	6,6
6h	0,629	0,088	9,4
8h	0,596	0,112	9,3
1d	1,468	0,732	28,9
32h	1,822	0,799	34,4
2d	2,205	0,919	41,0
56h	2,372	1,248	47,5
7d	3,506	1,555	66,5
14d	4,234	1,793	79,1

Die angegebenen Werte stellen jeweils das Verhältnis der Produkte zum Standard dar. $\underline{241} + \underline{242} = 7,616$ würde einem Umsatz von 100% entsprechen.

Die Konzentration an p-Toluolsulfonsäure und an Diol 229 betrug jeweils 0,2M.

Die Kombination aus hoher Molmasse und polarer Hydroxyfunktion bei 244 führte bei der gaschromatographischen Analyse zur Verbreiterung des Signals für 244. Dies wiederum erschwerte die Integration der Peaks, vor allem bei kleineren Substanzkonzentrationen. Die graphische Darstellung des zeitlichen Reaktionsverlaufs zeigt eine verstärkte Streuung der Werte für geringere Mengen an 244.



Da die Reaktion unter diesen Bedingungen nach 14 Tagen erst zu 79,1% verlaufen war, wurde die Stabilität der Produkte 241 und 244 im Reaktionsmedium untersucht.

Hierzu wurden 25mg 241 (0,125mmol) bzw. 30mg 244 (0,125mmol) in je 1ml einer 0,2M methanolischen p-Toluolsulfonsäurelösung 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Pro Tag wurden 2 Proben je 100 μ l genommen, mit 100 μ l 0,2M methanolischer Natriummethanolatlösung neutralisiert und gaschromatographisch untersucht. Beide Verbindungen waren unter diesen Bedingungen stabil.

Die Acidolyse von 229 in Ethanol verlief so langsam, daß nach einer Reaktionsdauer von 48 Stunden erst ein Umsatz von 4,4% erreicht war.

6.9.3. Synthese von Vergleichssubstanzen

6.9.3.1. 1-Phenyl-1,3-dihydroisobenzofuran (241)¹¹⁷⁾

0,86g des Diols 229 (4mmol) wurden mit 10ml konzentrierter Salzsäure versetzt und das Gemisch mit etwa 10ml Diethylether homogenisiert. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 100ml Diethylether verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Der dabei anfallende Feststoff wurde aus Tetrachlorkohlenstoff/n-Pentan umkristallisiert.

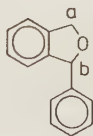
Ausbeute: 0,49g (62% d.Th.)

Smp.: 33- 35°C (Lit.: 35°C)¹¹⁷⁾

AGC: 8m CW20M, 10min 160°C, 10°C/min, 15min 200°C,
t_R = 658s, 99,7%

IR: 3060, 3030, 2950, 2850, 1600, 1490, 1475, 1465, 1355, 1280,
1255, 1200, 1170, 1150, 1035, 1025, 930, 910, 885, 745,
715, 695cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
5,18	dd	1H	2,0/12,0	H _a
5,38	dd	1H	2,4/12,0	H _a
6,17	dd	1H	2,0/ 2,4	H _b
6,95- 7,45	k	9H		aromatische H

6.9.3.2. 2-Hydroxymethylbenzhydrylmethylether (244)

A) 2-[2-Tetrahydropyranyloxy)methylbenzhydrol (245)

Man rührte 0,27g Magnesiumspäne (11,1mmol), einen Kristall Jod und 10ml absolutes Tetrahydrofuran unter Stickstoff und gab ca. 1/10 einer Lösung von 2,71g 2-Brombenzyltetrahydropyranylether (32) (10mmol) in 20ml absolutem THF dazu. Nach Starten der Reaktion durch leichtes Erwärmen tropfte man den Rest der Lösung zu und erhitze 2,5 Stunden unter Rückfluß. Zur abgekühlten Grignardlösung tropfte man eine Lösung von 1,06g Benzaldehyd (10mmol) in 5ml absolutem THF und rührte 12 Stunden bei Raumtemperatur. Man verdünnte mit 200ml Diethylether, setzte 50ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, schüttelte gut durch und trennte die organische Phase ab. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel am Rotavapor entfernt.

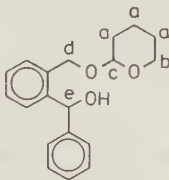
Ausbeute: 2,9g (97% d.Th.) Rohprodukt

LPLC: n-Hexan: Diethylether= 50: 50, 15ml/min, $t_R = 19,3\text{min}$

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 60: 40, 10ml/min, $t_R = 11,8\text{min}$

AGC: 11m OV1, 200°C, $t_R = 550\text{s}$, 93,2%

$^1\text{H-NMR}$:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,40- 1,90	k	6H		H_a
3,20	brs	1H		Hydroxyl-H
3,25- 4,05	k	2H		H_b
4,34	d	1/2H	11,6	H_c
4,65	d	2H	1,8	H_d
4,87	d	1/2H	11,6	H_c
6,07	brs	1H		H_e
7,15- 7,55	k	9H		aromatische H

IR: 3600- 3200, 3060, 3030, 2950, 2870, 2850, 1600, 1580, 1490, 1450, 1350, 1325, 1260, 1200, 1180, 1155, 1120, 1075, 1055, 1025, 975, 905, 865, 810, 760, 730, 700, 650cm⁻¹

B) 2-[2-Tetrahydropyranyloxymethyl]benzhydrylmethylether (246)

Der Methylether 246 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. mit Natriumhydrid und Methyljodid aus dem Alkohol 245 dargestellt.

Ansatz: 300mg 245 1mmol
36mg Natriumhydrid 1,5mmol
285mg Methyljodid 2mmol

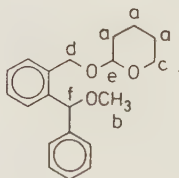
Ausbeute: 290mg (92% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 70: 30, 10ml/min, t_R= 9,7min
n-Pentan: Diethylether= 80: 20, 10ml/min, t_R= 11,2min

AGC: 11m OV1, 200°C, t_R= 284s, 94,6%

IR: 3060, 3030, 2940, 2820, 1600, 1580, 1490, 1450, 1385, 1345, 1325, 1260, 1200, 1185, 1155, 1115, 1075, 1025, 965, 865, 810, 695cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,30- 1,80	k	6H		H _a
3,27	s	3H		H _b
3,20- 3,55	k	1H		H _c
3,60- 3,95	k	1H		H _c
4,40	dd	1H	4,2/12,0	H _d
4,55	k	1H		H _e
4,74	dd	1H	2,0/12,0	H _d
5,53	s	1H		H _f
7,05- 7,45	k	9H		aromatische H

C) 2-Hydroxymethylbenzhydrylmethylether (244)

250mg 246 (0,8mmol) wurden mit 5ml 1N methanolischer Salzsäure 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 100ml Diethylether verdünnt. Die organische Phase wusch man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Die Lösungsmittel wurden am Rotavapor entfernt.

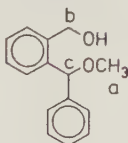
Ausbeute: 150mg (82% d.Th.)

HPLC: n-Hexan: Diethylether= 60: 40, 10ml/min, t_R = 18,5min

AGC: 11m OV1, 11min 180°C, 5°C/min, 7min 200°C, 5°C/min, 5min 220°C, t_R = 237s, 98,5%

IR: 3600- 3150, 3060, 3030, 2970, 2930, 2880, 2820, 1600, 1495, 1450, 1190, 1155, 1085, 1020, 965, 945, 915, 755, 700cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,30	brs	1H	Hydroxyl-H
3,36	s	3H	H _a
4,48	s	2H	H _b
5,47	s	1H	H _c
7,13- 7,37	k	9H	aromatische H

Elementaranalyse: C₁₅H₁₆O₂ M= 228,29g/mol

	%C	%H
ber.:	78,92	7,06
gef.:	78,77	7,24

6.9.3.3. 2-Hydroxymethylbenzhydrylethylether (243)

A) 2-[2-Tetrahydropyranyloxymethyl]benzhydrylethylether (247)

Den Ethylether 247 erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5. aus dem Alkohol 245.

Ansatz: 300mg 245 1mmol
 36mg Natriumhydrid 1,5mmol
 310mg Ethyljodid 2mmol

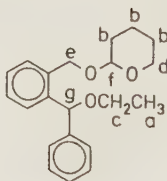
Ausbeute: 300mg (91% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 70:30, 10ml/min, t_R = 7,6min
 n-Pentan: Diethylether= 80:20, 10ml/min, t_R = 9,2min

AGC: 11m OV1, 200°C, t_R = 298s, 92,5%

IR: 3060, 3030, 2940, 2870, 1600, 1580, 1490, 1450, 1400, 1385,
 1345, 1260, 1200, 1180, 1150, 1090, 1025, 975, 900, 865,
 810, 690cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,14	t	3H	7,1	H _a
1,30- 1,80	k	6H		H _b
3,44	quart	2H	7,1	H _c
3,22- 3,98	k	2H		H _d
4,40	dd	1H	4,0/12,4	H _e
4,56	k	1H		H _f
4,74	dd	1H	1,2/12,4	H _e
5,63	s	1H		H _g
7,05- 7,45	k	9H		aromatische H

B) 2-Hydroxymethylbenzhydrylethylether (243)

260mg 247 (0,8mmol) wurden mit 5ml 1N methanolischer Salzsäure 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnte mit 100ml Diethylether und trennte die organische Phase ab. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingedampft.

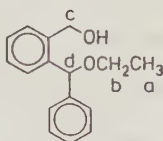
Ausbeute: 170mg (88% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 50: 50, 10ml/min, t_R = 12,4min
n-Pentan: Diethylether= 60: 40, 10ml/min, t_R = 15,2min

AGC: 11m OV1, 11min 180°C, 5°C/min, 7min 200°C, 5°C/min,
5min 220°C, t_R = 290s, 99,7%

IR: 3600- 3150, 3060, 3030, 2970, 2930, 2870, 1600, 1585, 1495,
1450, 1400, 1370, 1350, 1305, 1175, 1160, 1075, 1010, 905,
755, 700, 650cm⁻¹

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	J/Hz	Zuordnung
1,20	t	3H	7,1	H _a
2,50	brs	1H		Hydroxyl-H
3,52	quart	2H	7,1	H _b
4,46	s	2H		H _c
5,56	s	1H		H _d
7,15- 7,35	k	9H		aromatische H

Elementaranalyse:	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	M= 242,32g/mol
	%C	%H
ber.:	79,31	7,49
gef.:	79,19	7,47

6.9.3.4. 2-Benzylbenzylalkohol (248)¹³⁸⁾

1,36g 2-Brombenzyltetrahydropyranylether (32) (5mmol) in 5ml absolutem THF wurden unter Stickstoff zu einer gerührten Mischung aus 135mg Magnesiumspänen (5,6mmol), einem Kristall Jod und 5ml absolutem THF getropft und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Grignardlösung wurde eine Lösung von 0,86g Benzylbromid (5mmol) in 5ml absolutem THF getropft und die Reaktionsmischung wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnung mit 50ml Diethylether wurden 20ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugesetzt und die Mischung gut durchgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und einrotiert. Der ölige Rückstand wurde in 5ml 1N methanolischer Salzsäure aufgenommen und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 50ml Diethylether verdünnt und die Etherphase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt.

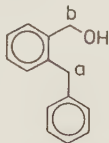
Ausbeute: 0,5g (50% d.Th.)

HPLC: n-Pentan: Diethylether= 70: 30, 10ml/min, $t_R = 23,8\text{min}$

AGC: 8m DW20M, 200°C, $t_R = 538\text{s}$, 89,9%

IR: 3550, 3500- 3150, 3060, 3020, 1600, 1575, 1490, 1450, 1210, 1180, 1155, 1095, 1070, 1030, 1005, 945, 870, 845, 750, 730, 695 cm^{-1}

¹H-NMR:



δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,60	s	1H	Hydroxyl-H
4,08	s	2H	H _a
4,63	s	2H	H _b
7,05- 7,50	k	9H	aromatische H

7. Literaturverzeichnis

1. a) W.Kimse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971
b) R.A.Moss, M.Jones Jr., Carbenes, Wiley, New York 1973
2. G.A.Olah, P.v.R.Schleyer, Carbonium Ions, Wiley, New York 1970
3. D.J.Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965
4. H.D.Sluma, Dissertation, Bochum 1984
5. W.Kimse, Justus Liebigs Ann.Chem. 666, 9 (1963)
6. a) A.W.Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966
b) V.A.Nikolaev, I.K.Korobitsyna, Mendeleev Chem.J. (Engl.Transl.) 24, 88 (1979)
7. a) J.Zugravescu, E.Rucinski, G.Surpateanu, Tetrahedron Letters 1970, 941
b) I.Rieser, K.Friedrich, Justus Liebigs Ann.Chem. 1976, 666
8. a) M.Regitz, A.Liedhegener, Tetrahedron 23, 2701 (1967)
b) J.I.G.Cadogan, R.J.Scott, N.H.Wilson, Chem.Comm. 1974, 902
9. a) K.Friedrich, I.Rieser, Justus Liebigs Ann.Chem. 1976, 641
b) B.M.Trost, L.S.Melvin Jr., Sulfur Ylides, Academic Press, New York 1975
- 10.a) W.Kimse, Carbene Chemistry, S. 423f., Academic Press, New York 1971
b) D.Bethell, J.D.Callister, D.Whittaker, Proc.Chem.Soc., London, 1964, 192
c) D.Bethell, A.R.Newall, G.Stevens, D.Whittaker, J.Chem.Soc., B, 1969, 749
11. W.Kimse, U.Jansen, Chem.Ber. 118, 2607 (1985)
- 12.a) G.A.Olah, Pure Appl.Chem. 53, 201 (1981)
b) G.A.Olah, H.Doggweiler, J.D.Felberg, S.Frohlich, M.J.Grdina, R.Karpeles, T.Keumi, S.-i.Inaba, Wai M.Ip, K.Lammertsma, G.Salem, D.C.Tabor, J.Am.Chem.Soc. 106, 2143 (1984)
c) G.A.Olah, H.Doggweiler, J.D.Felberg, J.Org.Chem. 49, 2112 (1984)
- 13.a) H.Nozaki, H.Takaya, R.Noyori, Tetrahedron Letters 1965, 2563
b) H.Nozaki, H.Takaya, R.Noyori, Tetrahedron 22, 3393 (1966)
c) H.Nozaki, S.Moriuti, H.Takaya, R.Noyori, Tetrahedron Letters 1966, 5239

- d) H.Nozaki, S.Moriuti, H.Takaya, R.Noyori, *Tetrahedron* 24, 3655 (1968)
- e) K.Friedrich, U.Jansen, W.Kirmse, *Tetrahedron Letters* 1985, 193
- f) W.Kirmse, Pham van Chiem, V.Schurig, *Tetrahedron Letters* 1985, 197
- 14. M.P.Doyle, J.H.Griffin, M.S.Chinn, D. van Leusen, *J.Org.Chem.* 49, 1917 (1984)
- 15. K.Kund, Diplomarbeit, Bochum 1984
- 16.a) P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, Vol.I, S. 378f., Interscience Publishers, New York 1963
- b) G.Wittig, G.Felletschin, *Justus Liebigs Ann.Chem.* 555, 133 (1944)
- c) G.Wittig, *Angew.Chem.* 638 15 (1951)
- d) D.J.Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, S. 223f., Academic Press, New York 1965
- e) J.March, *Advanced Organic Chemistry*, S. 1012f., Mc Graw-Hill, New York 1977
- 17. B.F.Cain, *J.Org.Chem.* 41, 2029 (1976)
- 18. A.Nose, T.Kudo, *Yakugaku Zasshi* 96, 1401 (1976)
CA 86: 139533u
- 19. E.E.Kingston, J.S.Shannon, V.Diakin, M.J.Lacey, *Org.Mass.Spektrom.* 16, 428 (1981)
- 20.a) W.Treibs, H.J.Klinkhammer, *Chem.Ber.* 84, 671 (1951)
- b) G.G.Booth, A.F.Turner, *J.Chem.Soc., C*, 1966, 668
- c) S.Natelson, S.P.Gottfried, *J.Am.Chem.Soc.* 58, 1432 (1936)
- 21. J.T.Carlock, M.P.Mack, *Tetrahedron Letters* 1978, 5153
- 22.a) vgl. A.Pernot, A.Willemart, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1953, 321
- b) H.Barfield, R.J.Spear, S.Sternhell, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 5160 (1975)
- 23. vgl. E.Berner, *Acta Chem.Scand.*, B, 36, 729 (1982)
- 24.a) C.O.Bender, D.L.Bengtson, D.Dolman, C.E.L.Herle, S.F.O'Shea, *Can.J.Chem.* 60, 1942 (1982)
- b) M.Stiles, R.G.Miller, U.Burckhardt, *J.Am.Chem.Soc.* 85, 1792 (1963)
- c) F.M.Logullo, A.H.Seitz, *Org.Synth.*, Vol.V, 54
- 25. H.H.Wasserman, J.Solodar, *J.Am.Chem.Soc.* 87, 4002 (1965)
- 26. M.P.Cava, K.Muth, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 652 (1960)

- 27.a) W.E.Parham, E.L.Anderson, J.Am.Chem.Soc. 70, 4187 (1948)
b) G.Hömberger, Dissertation, Bochum 1986, S. 163
28. T.D.Harris, G.P.Roth, J.Org.Chem. 44, 2004 (1979)
- 29.a) T.A.Baer, C.D.Gutsche, J.Am.Chem.Soc. 93, 5180 (1971)
b) C.D.Gutsche, G.L.Bachman, R.S.Coffey, Tetrahedron 18, 617 (1962)
c) W.D.Crow, H.Mc Nab, Aust.J.Chem. 32, 89 (1979)
- 30.a) G.Wittig, H.Streib, Justus Liebigs Ann.Chem. 584, 1 (1953)
b) G.Wittig, H.Tenhaeff, W.Schoch, G.Koenig, Justus Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951)
31. W.R.Bamford, T.S.Stevens, J.Chem.Soc. 1952, 4735
32. C.Wentrup, Reaktive Zwischenstufen, Bd.I, S. 10/ 205f., Thieme, Stuttgart 1979
- 33.a) V.Franzen, L.Fikentscher, Justus Liebigs Ann.Chem. 617, 1 (1958)
b) K.Agopian, D.N.Brown, M.Jones, Tetrahedron Letters 1976, 2931
c) H.M.Frey, Rec.Trav.Chim. 81, 117 (1964)
d) H.M.Frey, M.A.Voisey, Trans.Faraday Soc. 64, 954 (1968)
e) G.A.Olah, H.Doggweiler, J.D.Felberg, J.Org.Chem. 49, 2116 (1984)
34. D.Bethell, R.D.Howard, J.Chem.Soc., B, 1969, 745
35. M.Regitz, Diazoalkane, S. 48f., Thieme, Stuttgart 1977
- 36.a) W.Kirmse, K.Loosen, H.D.Sluma, J.Am.Chem.Soc. 103, 5935 (1981)
b) K.Friedrich, Dissertation, Bochum 1983
37. W.Kirmse, K.Kund, E.Ritzer, A.E.Dorigo, K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc. 108, 6045 (1986)
38. H.Perst in G.A.Olah, P.v.R.Schleyer, Carbonium Ions, Vol.V, S. 1961f., Wiley, New York 1976
- 39.a) S.I.Murahashi, K.Okumura, Y.Maeda, A.Sonida, I.Moritani, Bull. Chem.Soc.Jpn. 47, 2420 (1974)
b) S.I.Murahashi, K.Okumura, T.Kubota, I.Moritani, Tetrahedron Letters 1973, 4197
c) P.K.Freeman, T.A.Hardy, P.G.Kuper, R.S.Raghavan, J.Org.Chem. 42, 3882 (1977)
d) P.K.Freeman, R.S.Raghavan, D.G.Kuper, J.Am.Chem.Soc. 93, 5288 (1971)
- 40.a) H.Tomioka, S.Suzuki, Y.Izawa, J.Am.Chem.Soc. 104, 3156 (1982)
b) X.Creary, J.Am.Chem.Soc. 102, 1611 (1980)

41. M.S.Newman, B.J.Magerlein, W.G.Whearley, J.Am.Chem.Soc. 68, 2112 (1946)
42. Ich danke Herrn M.Dorra für die Überlassung einer Probe Benzocyclobutenontosylhydrazon, dargestellt nach:
H.Dürr, H.Nickel, L.A.Pacala, M.Jones Jr., J.Org.Chem. 45, 973 (1980)
43. vgl. B.J.Arnold, P.G.Sammes, T.W.Wallace, J.Chem.Soc., Perkin Trans. I, 1974, 409
- 44.a) W.Ando, T.Yagihara, S.Kondo, K.Nakayama, H.Yamato, S.Nakaido, T.Migita, J.Org.Chem. 36, 1732 (1971)
b) W.Ando, S.Kondo, N.Nakamura, K.Ichibori, H.Hohoda, H.Yamato, I.Imai, S.Nakaido, T.Migita, J.Am.Chem.Soc. 94, 3870 (1972)
45. W.Kimse, H.Dietrich, Chem.Ber. 100, 2710 (1967)
- 46.a) W.Kimse, L.Horner, H.Hoffmann, Justus Liebigs Ann.Chem. 614, 19 (1958)
b) N.J.Turro, J.A.Butcher Jr., G.J.Hefferson, Photochem.Photobiol. 34, 517 (1981)
- 47.a) W.Ando, H.Migazaki, S.Kohomato, Tetrahedron Letters 1979, 1317
b) D.L.Chapman, T.C.Hess, J.Am.Chem.Soc. 106, 1842 (1984)
48. W.Sander, Angew.Chem. 97, 964 (1985)
- 49.a) G.A.Bell, I.R.Duncin, Chem.Comm. 1983, 1213
b) I.R.Duncin, G.A.Bell, Tetrahedron 41, 339 (1985)
c) W.Sander, Angew.Chem. 98, 255 (1986)
50. H.L.Casal, S.E.Sugamori, J.C.Scaiano, J.Am.Chem.Soc. 106, 7623 (1984)
- 51.a) J.Harron, R.A.Mc Clelland, C.Thankachan, T.T.Tidwell, J.Org. Chem. 46, 903 (1981)
b) G.Kraiss, M.Poverny, K.Nador, Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 88, 93 (1976)
CA 85: 46308q
52. vgl. K.Burger, Proc.Int.Conf.Coord.Chem. 16th, 1974, 76
CA 85: 54306c
- 53.a) J.Blair, J.J.Brown, G.T.Newbold, J.Chem.Soc. 1955, 708
b) D.R.Boyd, D.E.Ladhams, J.Chem.Soc. 1928, 2089
54. H.C.Brown, Nung Min Yoon, J.Am.Chem.Soc. 88, 1164 (1966)
55. F.G.Mann, F.H.C.Stewart, J.Chem.Soc. 1954, 2819

56. W.K.Mc Ewen, J.Am.Chem.Soc. 58, 1124 (1936)
57. H.S.Harned, R.A.Robinson, Trans.Faraday Soc. 36, 973 (1940)
58. C.W.Roberts, E.T.Mc Bee, C.E.Hathaway, J.Org.Chem. 21, 1369 (1956)
- 59.a) D.Bethell, R.D.Howard, J.Chem.Soc., B, 1968, 430
b) D.Bethell, A.R.Newall, D.Whittaker, J.Chem.Soc., B, 1971, 23
60. D.Griller, M.T.H.Liu, J.C.Scaiano, J.Am.Chem.Soc. 104, 5549 (1982)
- 61.a) G.L.Closs, B.E.Rabinow, J.Am.Chem.Soc. 98, 8190 (1976)
b) K.B.Eisenthal, N.J.Turro, M.Aikawa, J.A.Butcher Jr., C.Dupuy, G.Hefferon, N.Hetherington, G.M.Korenowski, M.J.Mc Auliffe, J.Am.Chem.Soc. 102, 6563 (1980)
c) P.B.Grasse, B.-E.Brauer, J.J.Zupancic, K.L.Kaufmann, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. 105, 6833 (1983)
62. J.P.Richard, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc. 104, 4689 (1982)
- 63.a) H.Aronovitch, A.Pross, J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1978, 197
b) A.Pross, H.Aronovitch, R.Kosen, J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1978, 540
- 64.a) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo, J.Am.Chem.Soc. 97, 1294 (1975)
b) S.M.Khalil, M.Shansal, Theor.Chim.Acta 46, 23 (1977)
c) R.J.Miller, L.S.Yang, H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 99, 938 (1977)
- 65.a) M.H.Lien, A.C.Hopkinson, J.Chem.Phys. 88, 1513 (1984)
b) R.Krishnan, R.A.Whiteside, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 103, 5649 (1981)
- 66.a) A.C.Hopkinson, M.H.Lien, K.Yates, I.Czismadia, Int.J.Quantum Chem. 12, 355 (1977)
b) N.Honjou, J.Pacansky, M.Yoshimine, J.Am.Chem.Soc. 107, 5332 (1985)
67. E.Ritzer, Dissertation, Bochum 1985
68. J.March, Advanced Organic Chemistry, S. 641, Mc Graw-Hill, New York 1977
69. J.March, Advanced Organic Chemistry, S. 1107f., Mc Graw-Hill, New York 1977
70. F.Bonadies, R.Di Fabio, C.Bonini, J.Org.Chem. 49, 1647 (1984)
71. vgl. R.Herrmann, H.Schwarz, Z.Naturforschung, B, 31, 870 (1976)
72. F.G.Mann, I.T.Millar, J.Chem.Soc. 1951, 2205

73. A.Padwa, W.F.Rieker, R.J.Rosenthal, J.Am.Chem.Soc. 105, 4446 (1983)
74. vgl. S.Nunomoto, M.Shinohara, Y.Yamashita, Nippon Kagaku Kaishi 8, 1263 (1972)
CA 77: 100994k
75. P.A.Marshall, R.H.Prager, Aust.J.Chem. 30, 141 (1977)
76. F.G.Mann, F.H.C.Stewart, J.Chem.Soc. 1954, 2826
- 77.a) R.Weissgerber, Chem.Ber. 44, 1436 (1911)
b) J.Wislicenus, A.König, Justus Liebigs Ann.Chem. 275, 350 (1893)
- 78.a) P.A.Marshall, R.H.Prager, Aust.J.Chem. 32, 1251 (1979)
b) W.Hückel, M.Sachs, J.Yantschulewitsch, F.Werdel, Justus Liebigs Ann.Chem. 518, 155 (1935)
- 79.a) T.Tuschka, K.Naito, B.Rickborn, J.Org.Chem. 48, 70 (1982)
b) E.C.Friedrich, D.B.Taggart, M.A.Saleh, J.Org.Chem. 42, 1437 (1977)
80. W.Hückel, W.Egerer, F.Moessner, Justus Liebigs Ann.Chem. 645, 162 (1961)
81. A.Rieche, E.Schmitz, Chem.Ber. 89, 1254 (1956)
82. K.Dimroth, G.Pohl, H.Follmann, Chem.Ber. 99, 634 (1966)
83. L.Canuel, M.St.-Jaques, Can.J.Chem. 52, 3581 (1974)
84. M.P.Cava, R.L.Little, D.R.Napier, J.Am.Chem.Soc. 80, 2257 (1958)
85. L.Horner, W.Kimse, K.Muth, Chem.Ber. 91, 430 (1958)
- 86.a) L.Horner, V.V.Subramaniam, K.Eiben, Justus Liebigs Ann.Chem. 714, 91 (1968)
b) M.P.Cava, M.J.Mitchell, J.Org.Chem. 27, 631 (1962)
- 87.a) W.D.Crow, H.Mc Nab, Aust.J.Chem. 32, 99 (1979)
b) W.D.Crow, H.Mc Nab, Aust.J.Chem. 32, 123 (1979)
88. W.Kimse, Angew.Chem. 88, 273 (1976)
89. vgl. F.Whitmore, A.T.Gebhart, J.Am.Chem.Soc. 64, 912 (1942)
90. T.Majima, C.Pac, A.Nakasone, H.Sakurai, J.Am.Chem.Soc. 103, 4499 (1981)
91. A.Rieche, H.Gross, Chem.Ber. 95, 91 (1962)
- 92.a) J.Thibault, Ann.Chim. (Paris) 6, 263 (1971)
b) J.Thibault, P.Maitte, Bull.Soc.Chim.Fr. 1969, 915
c) P.Maitte, Ann.Chim. (Paris) 9, 471 (1954)
d) E.Schmitz, A.Rieche, Chem.Ber. 89, 2807 (1956)

93. G.M.Whiteside, J.J.Grocki, D.Holtz, H.Steinberg, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 87, 1058 (1965)
94. a) C.G.Overberger, J.P.Anselme, J.Org.Chem. 29, 1188 (1964)
 b) H.Reimlinger, Chem.Ber. 97, 339 (1964)
 c) H.Reimlinger, Chem.Ber. 97, 3503 (1964)
95. W.Kimse, Carbene Chemistry, S. 415f., Academic Press, New York 1971
96. G.G.Vander Stouw, A.R.Kraska, H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 94, 1655 (1972)
97. H.E.Zimmerman, S.Somasekhara, J.Am.Chem.Soc. 82, 5865 (1960)
98. L.B.Howard, G.E.Hilbert, J.Am.Chem.Soc. 54, 3628 (1932)
99. A.Jonczyk, J.Wlostowska, Synth.Comm. 1978, 8, 569
 CA 90: 53996u
100. Ich danke Herrn S.Kopannia für die Überlassung einer Probe Benzaldehydtosylhydrazon, dargestellt nach:
 G.L.Closs, R.A.Moss, J.Am.Chem.Soc. 86, 4043 (1964)
101. D.Bethell, D.Whittaker, J.Chem.Soc., B, 1966, 778
102. Ich danke Herrn Dr.G.Hömberger für die Überlassung einer Probe Benzaldehydazin
103. vgl. G.Pifferi, P.Consonni, R.Monguzzi, A.Onofei-Sale, J.Heterocycl.Chem. 8, 911 (1971)
104. H.Böhme, F.Ziegler, Justus Liebigs Ann.Chem. 1974, 1474
105. F.G.Holliman, F.G.Mann, J.Chem.Soc. 1947, 1634
106. J.A.Kerr, B.V.O'Grady, A.F.Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc., A, 1967, 897
- 107.a) T.Harada, A.Oku, J.Am.Chem.Soc. 103, 5965 (1981)
 b) T.Harada, Y.Nozaki, A.Oku, Tetrahedron Letters 1983, 5665
 c) T.Harada, E.Akiba, A.Oku, J.Am.Chem.Soc. 105, 2771 (1983)
- 108.a) T.Harada, Y.Nozaki, Y.Yamaura, A.Oku, J.Am.Chem.Soc. 107, 2189 (1985)
 b) T.Harada, H.Maeda, A.Oku, Tetrahedron Letters 1985, 6489
109. T.Harada, E.Akiba, K.Tsujimoto, A.Oku, Tetrahedron Letters 1985, 4483
- 110.a) G.D.Hartman, B.T.Phillips, W.Halczenko, J.Org.Chem. 50, 2423 (1985)
 b) G.D.Hartman, B.T.Phillips, U.S. US4,532,237
 c) D.P.Munro, J.T.Sharp, J.Chem.Soc., Perkin Trans. I, 1984, 849

111. Ich danke Herrn M.Dorra für die Überlassung einer Probe Benzo-cyclobutenonethylenglykolacetal (217), dargestellt nach:
- a) B.J.Arnold, P.G.Sammes, T.W.Wallace, J.Chem.Soc., Perkin Trans. I, 1974, 415
 - b) B.J.Arnold, P.G.Sammes, Chem.Comm. 1972, 1034
112. A.Solladie-Cavallo, G.Solladie, E.Tsamo, J.Org.Chem. 44, 4189 (1979)
113. Vorhanden aus der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁵⁾, dargestellt durch PCC-Oxidation des Alkohols 63
114. H.Nishiyama, K.Itoh, J.Org.Chem. 47, 2496 (1982)
- 115.a) J.H.Hunt, Chem.Ind. 1961, 1873
- b) K.Steinbeck, Chem.Ber. 112, 2402 (1979)
 - c) E.Anderson, B.Capon, J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1972, 515
- 116.a) vgl. J.S.Davies, V.H.Davies, C.H.Hassall, J.Chem.Soc., C, 1969, 1872
- b) vgl. N.Meyer, D.Seebach, Chem.Ber. 113, 1304 (1980)
 - c) vgl. A.Pernot, A.Willemart, Bull.Soc.Chim.Fr. 1953, 231
117. N.Meyer, D.Seebach, Angew.Chem. 90, 553 (1978)
- 118.a) A.M.Creighton, L.M.Jackman, J.Chem.Soc. 1960, 3138
- b) H.Hart, T.Sulzberg, R.R.Rafos, J.Am.Chem.Soc. 85, 1800 (1963)
119. C.D.Gutsche, M.Hillman, J.Am.Chem.Soc. 76, 2236 (1954)
120. A.U.Johnson, A.Langemann, J.Murray, J.Chem.Soc. 1953, 2136
121. G.Piancatelli, A.Scettri, M.D'Auria, Synthesis 1982, 245
122. D.R.Benedict, T.A.Bianchi, L.A.Cate, Synthesis 1979, 428
123. Schott Glaswerke, Duran-Laborglas, Nr. 5184, Mainz 1982
124. R.L.Vaulx, F.N.Jones, C.R.Hauser, J.Org.Chem. 29, 1387 (1964)
Andere Autoren geben einen Schmelzpunkt von Smp.: 114- 115°C an:
S.Siegel, S.K.Coburn, J.Am.Chem.Soc. 73, 5494 (1954)
- 125.a) Documentation of Molecular Spectroscopy, Butterworths, Verlag Chemie 1967, IR-Spektrum Nr. 5755
- b) The Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc., 1976, NMR-Spektrum Nr. 184M
126. C.Mettler, Chem.Ber. 39, 2938 (1906)
127. Ich danke dem Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhruni-versität Bochum für die Überlassung einer Probe 2-[2-Phenyl-ethyl]benzoesäure, dargestellt nach Lit. 20c

128. V.Mychajlyszyn, M.Protiva, Collection Czechoslov.Chem.Communs. 24, 3955 (1959)
CA 54: 8766b
- 129.a) Documentation of Molecular Spectroscopy, Butterworths, Verlag Chemie 1967, IR-Spektrum Nr. 3453
b) M.Korat, D.Tatarsky, D.Ginsberg, Tetrahedron 28, 2315 (1972)
c) S.Arimatso, R.Yamaguchi, M.Kawanisi, Bull.Chem.Soc.Jpn. 47, 1693 (1974)
130. vgl. J.v.Braun, F.Zobel, Chem.Ber. 56, 2142 (1923)
131. W.H.Perkin, J.Chem.Soc. 53, 1 (1888)
132. The Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc., 1976, NMR-Spektrum Nr. 23458M
133. The Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc., 1976, NMR-Spektrum Nr. 23792M
- 134.a) H.Stephen, W.F.Short, G.Gladding, J.Chem.Soc. 117, 510 (1920)
b) M.Beeby, F.Mann, J.Chem.Soc. 1949, 1802
135. F.G.Holliman, F.G.Mann, J.Chem.Soc. 1942, 737
136. vgl. W.Kitching, K.A.Henzel, L.A.Paquette, J.Am.Chem.Soc. 97, 4643 (1975)
137. S.A.Johnson, H.R.Hunt, H.M.Neumann, Inorg.Chem. 1963, 1960
138. vgl. F.G.Bordwell, T.W.Cutshall, J.Org.Chem. 29, 2019 (1964)

Danksagungen

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für die wertvolle Hilfe bei HPLC- und LPLC-Trennungen und zahlreiche Diskussionsbeiträge.

Den Herren Dr. F. Scheidt und H. Raskopf danke ich für ihre stetige Hilfsbereitschaft und die Unterstützung bei gaschromatographischen Problemen.

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf, Herrn M. Gartmann, Herrn H.-J. Hartmann, Herrn R. Döring und Herrn K. Körner danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Dr. D. Müller und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme von Massenspektren.

Frau G. Diehr danke ich für die Hilfe bei der Reinigung der Laborgeräte.

Zuletzt danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mich in irgendeiner Form unterstützten und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen.

LEBENS LAUF

Name: Klaus Kund

Geboren: 13. November 1959 in Essen

Eltern: Wilfried und Gertrud Kund, geb. Haneke

Familienstand: ledig

Schulausbildung: April 1966 - Juli 1969
Josefschule in Essen-Kupferdreh
September 1969 - Juni 1978
Humboldtschule in Essen
Abitur: 10.06.1978

Wehrdienst: Juli 1978 - September 1979

Chemie-Studium: Ruhr-Universität Bochum
Immatrikulation: 22.08.1979
Vordiplom: 09.10.1981
Diplom: 15.11.1984

wiss. Hilfskraft seit Februar 1985
wiss. Mitarbeiter seit Januar 1987

